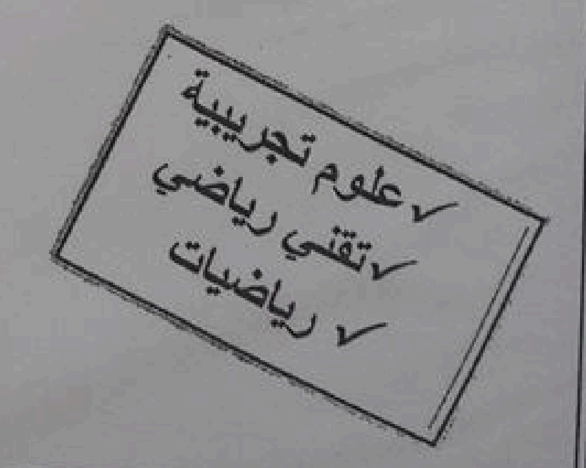
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

السنة الثالثة ثانوي

سلسلة تأشيرة البكالوريا في العلوم الفيزيائيّة

- الوحدة الأولى: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.
- الوحدة الثانية: التحولات النوويّة.
- الوحدة الثالثة: الظواهر الكهربائيّة.
- الوحدة الرابعة: تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن.
- الوحدة الخامسة: الظواهر الميكانيكيّة.
- الوحدة السادسة: مراقبة جهة تطور جملة كيميائيّة.
- الوحدة السابعة: الظواهر المهتزة.





إعداد وترتيب وجمع:
الأستاذ ع. شنايت

Tél :0550-68-69-07

الوحدة الأولى:

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

- مكتسبات قبلية.
- المدة المستغرقة لتحول كيميائي.
- طرق المتابعة الزمنية.
- سرعة التفاعل.
- زمن نصف التفاعل.
- العوامل الحركية.
- التفسير المجهري للعوامل الحركية.

الأستاذ: شنايت

Tél :0550-68-69-07

بعض المكتسبات القبليّة:

1- كمّية المادة:

العلاقة بين التركيز وكمية المادة	العلاقة بين الحجم وكمية المادة بالنسبة لغاز مثالي	العلاقة بين الكتلة وكمية المادة
$n = C.V$ C: تركيز النوع الكيميائي المذاب في المحلول $(mol.L^{-1})$ V: حجم المحلول (L)	$n = \frac{V}{V_M}$ V : حجم الغاز (L). V_M: الحجم المولي $(L.mol^{-1})$	$n = \frac{m}{M}$ m: كتلة الجسم (g). M: الكتلة المولية للجسم $(g.mol^{-1})$

2- التركيز المولي $(L.mol^{-1})$:

التركيز الكتلي لنوع كيميائي مذاب في محلول	التركيز المولي لمحلول مائي
$C_m = \frac{m}{V}$ m: كتلة الجسم المذاب V : حجم المحلول.	$C = \frac{n}{V}$ n: كمية مادة الجسم المذاب. V : حجم المحلول

ملاحظة: بالنسبة لمحلول تجاري يحسب تركيز كيميائي مذاب في المحلول كالتالي:

$$C = \frac{10P \times d}{M}$$

d: كثافة المحلول، M: الكتلة المولية للنوع الكيميائي، P: النقاوة بالنسبة المئوية %

3- الجدول الوصفي لتقدم تفاعل كيميائي:

الجدول الوصفي لتقدم تفاعل كيميائي منمذج بالمعادلة: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

المعادلة		$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$			
الحالة	التقدم	كميات المادة $n(mol)$			
ابتدائية	0	$n_0(A)$	$n_0(A)$	0	0
انتقالية	x	$n_0(A) - \alpha.x$	$n_0(A) - \beta.x$	$\gamma.x$	$\delta.x$
نهائية	x_{max}	$n_0(A) - \alpha.x_{max}$	$n_0(A) - \beta.x_{max}$	$\gamma.x_{max}$	$\delta.x_{max}$

x : تقدم التفاعل (mol).

x_{max}: التقدم الأعظمي للتفاعل (mol).

- إذا كان A محدا (يختفي عند نهاية التفاعل) فإن:

$$n_0(A) - \alpha.x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n(A)}{\alpha}$$

- وإذا كان B محدا فإن:

$$n_0(B) - \beta.x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n(B)}{\beta}$$

توافق قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل أصغر قيمة لـ x_{max}، أي القيمة التي توافق اختفاء المتفاعل المحد.

Tél :0550-68-69-07

4- الناقلية:

$G = \frac{I}{U} \begin{matrix} \leftarrow (A) \\ \leftarrow (V) \end{matrix}$: ناقلية المحلول الشاردي ووحدته سيمنس (S).

$G = \sigma \times \frac{S}{l}$: تسمى σ الناقلية النوعية ووحدتها $(s.m^{-1})$.

حيث: S: مساحة صحيفة خلية قياس الناقلية (m^2)

l: البعد بين الصفيحتين.

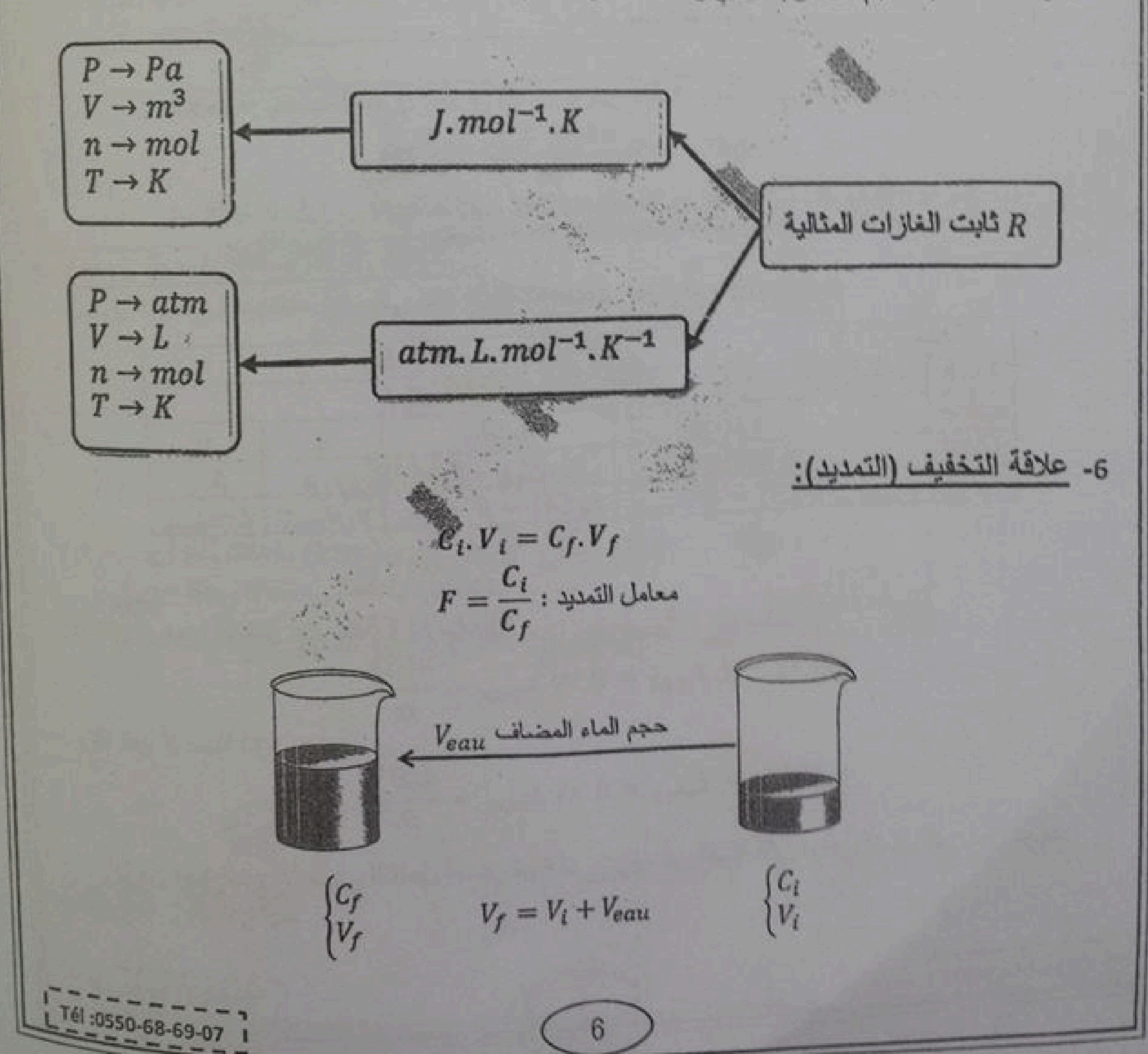
- تكتب الناقلية النوعية σ لمحلول تركيزه C ويحتوي على الشوارد $M^+_{(aq)}$ و $N^-_{(aq)}$ فقط على الشكل:

$$\sigma = \lambda_{M^+} \times [M^+] + \lambda_{N^-} \times [N^-]$$

حيث يمثلان المعاملان λ_{M^+} و λ_{N^-} الناقلية المولية الشاردية لشاردتين $M^+_{(aq)}$ و $N^-_{(aq)}$ بالوحدة $S.m^2.mol^{-1}$،
وإذا كان $[M^+] = [N^-] = C$ تكتب الناقلية النوعية σ لمحلول على الشكل: $\sigma = (\lambda_{M^+} + \lambda_{N^-}) \times C$.

5- معادلة الحالة لغاز مثالي (قانون الغاز المثالي):

تعطى علاقة الغاز المثالي كالتالي: $P.V = n.R.T$ وتسمى معادلة الغاز المثالي حيث:
P الضغط، V الحجم، T درجة الحرارة المطلقة و n كمية المادة.



6- علاقة التخفيف (التمديد):

$$C_i.V_i = C_f.V_f$$

معامل التمديد : $F = \frac{C_i}{C_f}$

$$V_f = V_i + V_{eau}$$

7- تفاعلات أكسدة إرجاع:

✓ مؤكسد: هو كل نوع كيميائي بإمكانه أن يكتسب إلكترون أو أكثر خلال تفاعل كيميائي، نرمز له بـ Ox ويسمى النوع الناتج مرجع ونرمز له Red، و المعادلة النصفية للإرجاع هي:

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$

✓ مرجع: هو كل نوع كيميائي بإمكانه أن يفقد إلكترون أو أكثر خلال تفاعل كيميائي، نرمز له بـ Red ويسمى النوع الناتج مؤكسد ونرمز له Ox، والمعادلة النصفية للأكسدة هي:

$$Red \rightarrow Ox + ne^-$$

✓ الثنائية (مرجع/مؤكسد): هي ثنائية مكونة من مؤكسد Ox والمرجع المرافق له ونرمز لها بـ $\left({}^{Ox}/_{Red}\right)$.

✓ تفاعل أكسدة-إرجاع: تبادل إلكترونات بين المؤكسد Ox_1 للثنائية $\left({}^{Ox_1}/_{Red_1}\right)$ و المرجع Red_2 للثنائية $\left({}^{Ox_2}/_{Red_2}\right)$.

$$Ox_1 + n_1e^- = Red_1$$
$$Red_2 = Ox_2 + n_2e^-$$
$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightarrow n_1Ox_2 + n_2Red$$

مثال: تفاعل أكسدة إرجاع بين شوارد البرمنغنات MnO_4^- مع شوارد الحديد Fe^{2+} علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما: (MnO_4^-/Mn^{2+}) و (Fe^{3+}/Fe^{2+})

✓كتابة المعادلة النصفية الموافقة للثنائية: (MnO_4^-/Mn^{2+}).

- موازنة عنصر المنغنيز: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$.
- موازنة عنصر الأكسجين بإضافة جزيئات الماء: $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
- موازنة عنصر الهيدروجين بإضافة H^+: $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
- موازنة الشحنة بتحديد عدد الإلكترونات (e^-): $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

✓كتابة المعادلة النصفية الموافقة للثنائية (Fe^{3+}/Fe^{2+})

- موازنة عنصر الحديد: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.
- موازنة الشحنة بتحديد عدد الإلكترونات (e^-): $Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e^-$

✓كتابة المعادلة الأكسدة و الإرجاع:

$$1 \times (MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O)$$
$$5 \times (Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e^-)$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 4H_2O + Fe^{3+}$$

Tél :0550-68-69-07

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي في وسط مائي

1- التحولات السريعة والتحولات البطيئة:

- ✓ السريع: يكون التحول سريعا إذا كان تطور المجموعة المتفاعلة لحظيا (يبدو وكأنه انتهى بمجرد حدوث التلامس بين المتفاعلات).
- ✓ البطيء: يكون التحول بطيئا إذا كان تطور المجموعة المتفاعلة بطيئا (يتطلب دقائق أو ساعات)، مثل تخمر كحولي، تفاعل أكسدة إرجاع بين الزنك وشوارد النحاس الثنائية..

ملاحظة: التحولات البطيئة هي التي سندرسها في هذه الوحدة

- ✓ البطيء جدا: يكون التحول بطيئا جدا إذا كان تطور المجموعة المتفاعلة بطيئا جدا (يتطلب عدة أيام، شهور، سنوات)

2- المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بقياس مقادير:

لمتابعة تفاعل كيميائي يجب قياس أحد المقادير الفيزيائية (الناقلية النوعية σ، الضغط pH،P) أو أحد المقادير الكيميائية (المعايرة) وذلك بإتباع المراحل التالية:

- ✓ اختيار مقدار مناسب تربطه علاقة مع تراكيز أحد المتفاعلات أو النواتج المكونة للخليط المتفاعل.
- ✓ يتم قياس المقدار في لحظات مختلفة.
- ✓ باستعمال جدول التقدم يجب ربط المقدار المقاس بتقدم $x(t)$ للتفاعل المدروس، ومن ثمّ نستطيع استنتاج تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها.

- الطريقة 01: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بقياس الحجم (V)

تستعمل هذه الطريقة كثيرا عندما يكون أحد النواتج غازا (كما يمكن استعمالها إذا كان أحد المتفاعلات غاز)، مثال:

$$Mg_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = 2H_2O_{(l)} + H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$$

نلاحظ أن الغاز H_2 من النواتج ومنه نقوم بقياس حجمه في لحظات زمنية مختلفة فنتحصل على جدول القياسات التالي:

$t(min)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{H_2}(mL)$	0	336	625	810	910	970	985	985	985

- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$Mg_{(s)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ =	$2H_2O_{(l)}$ +	$H_{2(g)}$ +	$Mg^{2+}_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	0	$n_0(Mg)$	$n_0(H_3O^+)$	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$n_0(Mg) - x$	$n_0(H_3O^+) - 2x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_{max}	$n_0(Mg) - x_{max}$	$n_0(H_3O^+) - 2\,x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}

من جدول التقدم نربط المقدار الفيزيائي المقاس وهو الحجم (V_{H_2}) بتقدم $x(t)$ للتفاعل المدروس فنجد: $n(H_2) = x$

ونعلم أن $n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_M}$ ومن العلاقتين نستنتج أن: $x = \frac{V_{H_2}}{V_M}$ ومن هذه العلاقة نستطيع استنتاج قيم التقدم x في اللحظات السابقة ثمّ رسم البيان $x = f(t)$ واستنتاج قيم التقدم x في كل لحظة (من البيان عن طريق التمديد والإسقاط) وبالتالي نستطيع تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها بتعويض x جدول تقدم التفاعل في الحالة الانتقالية.

Tél :0550-68-69-07

- **الطريقة 02: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بقياس الضغط (P) :**

تستعمل هذه الطريقة كثيرا عندما يكون أحد النواتج غاز (كما يمكن استعمالها عندما يكون أحد المتفاعلات غاز) كمثال لدينا التحول المنمذج بالتفاعل التالي:

$$CaCO_{3(g)} + 2H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

نلاحظ أن الغاز CO_2 من النواتج، ومنه نقوم بقياس المقدار الفيزيائي وهو ضغط CO_2 في لحظات زمنية مختلفة فنتحصل على الجدول التالي:

$t(s)$	20	60	100
$P_{(co_2)}(Pa)$	2280	5560	7170

- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$CaCO_{3(s)}$	$+ 2H^+_{(aq)}$	$= CO_{2(g)}$	$+ Ca^{2+}_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	0	$n_0(CaCO_3)$	$n_0(H^+)$	0	0	بالزيادة
انتقالية	x	$n_0(CaCO_3) - x$	$n_0(H^+) - 2x$	X	X	بالزيادة
نهائية	x_{max}	$n_0(CaCO_3) - x_{max}$	$n_0(H^+) - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بالزيادة

من جدول تقدم التفاعل نربط المقدار الفيزيائي المقاس وهو الضغط $P_{(co_2)}$ بتقدم $x(t)$ للتفاعل المدروس فنجد:

$$P_{CO_2}.V_{CO_2} = n_{CO_2}.R.T \quad \rightarrow \quad n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT}$$ ونعلم أن: $n(CO_2) = x$

ومنه: $x = \frac{P_{CO_2} \times V_{CO_2}}{RT}$ ومن هذه العلاقة نستطيع استنتاج قيم التقدم x في اللحظات السابقة ثم رسم البيان $x = f(t)$ واستنتاج x في كل لحظة وبالتالي نستطيع تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها بتعويض x جدول تقدم التفاعل في الحالة الانتقالية.

- **الطريقة 03:المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بقياس الناقلية النوعية σ (أو الناقلية G) :**

تستعمل هذه الطريقة كثيرا عندما يكون التفاعل يحتوي على شوارد في المتفاعلات أو في النواتج أو كليهما، الشرط أن يكون على الأقل تركيز بعض هذه الشوارد تتغير بمرور الزمن (لكي يكون هناك تغير في الناقلية) كمثال لدينا التحول المنمذج بالتفاعل التالي:

$$(CH_3)_3C - Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = (CH_3)_3C - OH_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

نلاحظ أن الوسط يحتوي على شوارد H_3O^+ و Cl^-، ومنه نقوم بقياس المقدار الفيزيائي وهو الناقلية النوعية σ في لحظات زمنية مختلفة فنتحصل على الجدول التالي:

$t(s)$	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(s/m)$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760

- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$(CH_3)_3C - Cl_{(aq)}$	$+ H_2O_{(l)}$	$= (CH_3)_3C - OH_{(aq)}$	$+ H^+_{(aq)}$	$+ Cl^-_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	0	$n_0((CH_3)_3C - Cl)$	بوفرة	0	0	0
انتقالية	x	$n_0((CH_3)_3C - Cl) - x$	بوفرة	x	x	x
نهائية	x_{max}	$n_0((CH_3)_3C - Cl) - x_{max}$	بوفرة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

- من جدول تقدم التفاعل نربط التقدم الفيزيائي المقاس وهو الناقلية النوعية σ بتقدم $x(t)$ للتفاعل المدروس فنجد:

$$n(Cl^-) = x \quad و \quad n(H_3O^+) = x$$

ونعلم أن:
$$\begin{cases} [H_3O^+] = \frac{n(H_3O^+)}{V_T} = \frac{x}{V_T} \;....(1) \\ [Cl^-] = \frac{n(Cl^-)}{V_T} = \frac{x}{V_T} \;......(2) \end{cases}$$

ولدينا:
$$\delta = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] .....(3)$$

بتعويض (1) و (2) في (3) نتحصل على :

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \times [Cl^-] = \lambda_{H_3O^+} \times \frac{X}{V_T} + \lambda_{Cl^-} \times \frac{X}{V_T}$$

$$\Rightarrow \sigma = \left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}\right) \times \frac{X}{V_T} \Rightarrow X = \frac{\sigma \times V_T}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

ومن هذه العلاقة نستطيع استنتاج قيم التقدم x في اللحظات السابقة ثم رسم البيان $x = f(t)$، واستنتاج x في كل لحظة وبالتالي نستطيع استنتاج تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها بتعويض x جدول تقدم التفاعل في الحالة الانتقالية.

- **الطريقة 04: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي بواسطة المعايرة:**

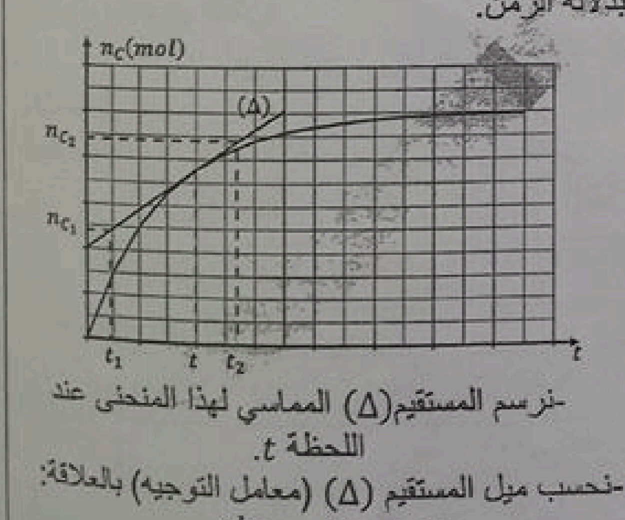
لإنجاز التتبع الزمني بالمعايرة لتفاعل كيميائي يجب اتباع المراحل التالية:

- ✓ تقسيم المجموعة البدائية إلى مجموعات مماثلة، تتم معايرتها في لحظات مختلفة.
- ✓ قبل معايرة كل مجموعة، يتم توقيف التفاعل المدروس بوضعه في الماء البارد والثلج.
- ✓ باستعمال جدول تقدم التفاعل يجب ربط تركيز النوع الكيميائي المعاير بتقدم $x(t)$ للتفاعل المدروس، ومن ثمّ نستطيع استنتاج تركيب المجموعة في كل لحظة أثناء تطورها.

3- سرعة التفاعل:

ليكن تحول كيميائي منمذج بالمعادلة الكيميائية التالية: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

نلخص سرع التفاعل في الجدول التالي:

	تعريف السرعة	كيفية إيجاد السرعة بيانيا
سرعة تشكل نوع كيميائي C	هي مقدار تغير كمية مادة C بالنسبة للزمن t $$v_C = \frac{dn_C}{dt}$$ أما بيانيا: يمثل ميل المماس للمنحنى $n_C = f(t)$ عند اللحظة t.	لتحديد قيمة سرعة تشكل نوع كيميائي في اللحظة t نقوم بما يلي: -نرسم المنحنى الممثل لتغيرات عدد المولات المتشكلة بدلالة الزمن.  -نرسم المستقيم(Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t. -نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة: $$v_C = \frac{dn_C}{dt} = \frac{n_{C_2} - n_{C_1}}{t_2 - t_1}$$

Tél :0550-68-69-07

سرعة اختفاء نوع كيميائي A

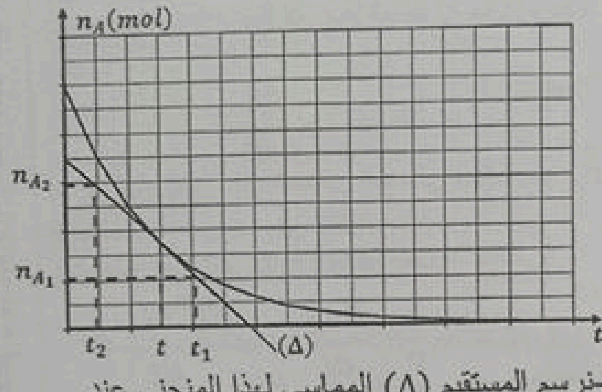
هي مقدار تغير كمية مادة A بالنسبة للزمن t

$$v_C = -\frac{dn_A}{dt}$$

أما بيانيا: يمثل ميل المماس للمنحنى $n_A = f(t)$ عند اللحظة t.

لتحديد قيمة سرعة اختفاء نوع كيميائي في اللحظة t نقوم بما يلي:

-نرسم المنحنى الممثل لتغيرات عدد المولات المختفية بدلالة الزمن.



-نرسم المستقيم (Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t.

-نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة:

$$v_C = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{n_{A_2} - n_{A_1}}{t_2 - t_1}$$

السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي C

هي سرعة تشكل C لوحدة الحجوم أي هي مقدار تغير كمية مادة C في لتر من المحلول خلال وحدة زمن

$$v_C = \frac{1}{V} \times \frac{dn_C}{dt}$$

أما بيانيا: يمثل ميل المماس (معامل التوجيه) للمنحنى $n_A = f(t)$ عند اللحظة t مضروب في مقلوب الحجم.

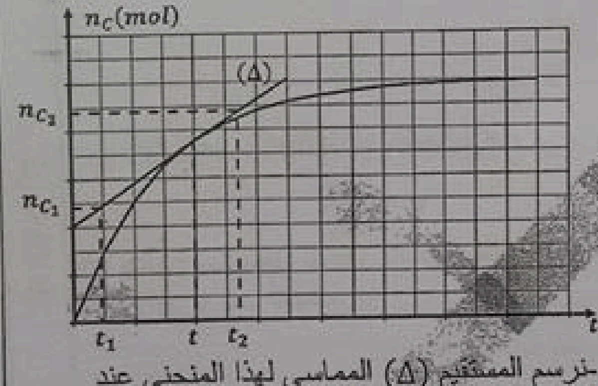
ملاحظة: نستطيع كتابة العلاقة السابقة كالتالي:

$$v_{vol}(C) = \frac{1}{V} \times \frac{dn_C}{dt} = \frac{d(^{n_C}/_V)}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

مقدار تغير تركيز النوع الكيميائي C بالنسبة للزمن.

لتحديد قيمة سرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي في اللحظة t نقوم بما يلي:

-نرسم المنحنى الممثل لتغيرات عدد المولات المتشكلة بدلالة الزمن.



-نرسم المستقيم (Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t.

-نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة:

$$a = \frac{dn_C}{dt} = \frac{n_{C_2} - n_{C_1}}{t_2 - t_1}$$

نحصل على قيمة السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي في اللحظة t بقسمة قيمة a على الحجم V.

السرعة الحجمية لاختفاء نوع كيميائي A

هي سرعة اختفاء A لوحدة الحجوم أي هي مقدار تغير كمية مادة A في لتر من المحلول خلال وحدة زمن.

$$v_C = -\frac{1}{V}\times\frac{dn_A}{dt}$$

أما بيانيا: يمثل ميل المماس للمنحنى $n_A = f(t)$ عند اللحظة t مضروب في مقلوب الحجم.

ملاحظة: نستطيع كتابة العلاقة السابقة كالتالي:

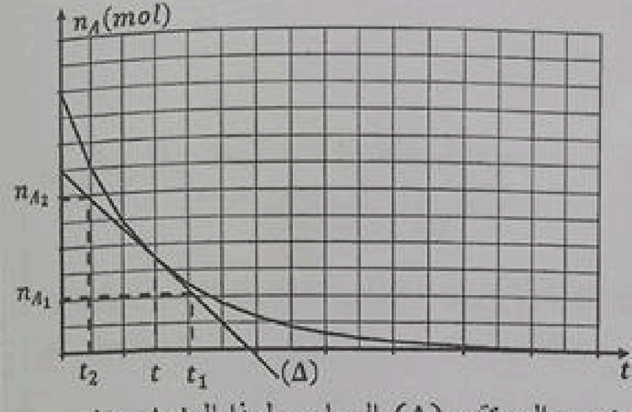
$$v_{vol}(A) = -\frac{1}{V}\times\frac{dn_A}{dt} = -\frac{d\left({}^{n_A}/_{v}\right)}{dt}$$

$$v_{vol}(A) = -\frac{d[A]}{dt}$$

مقدار تغير تركيز النوع الكيميائي A بالنسبة للزمن.

لتحديد قيمة سرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي في اللحظة t نقوم بما يلي:

-نرسم المنحنى الممثل لتغيرات عدد المولات المختفية بدلالة الزمن.



-نرسم المستقيم (Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t.

-نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة:

$$a = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{n_{A_2} - n_{A_1}}{t_2 - t_1}$$

نحصل على قيمة السرعة الحجمية لتشكل نوع كيميائي في اللحظة t بقسمة قيمة a على الحجم V.

سرعة التفاعل

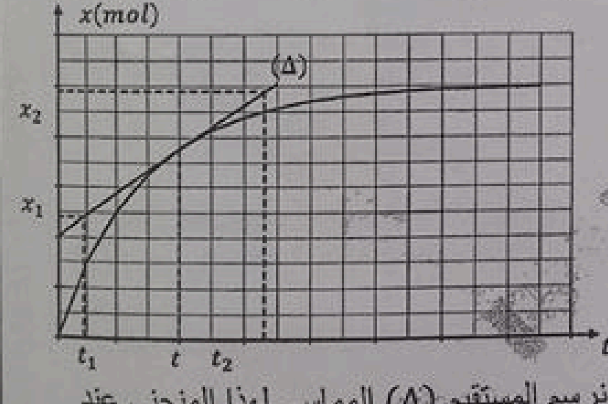
هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة لزمن t.

$$v = \frac{dx}{dt}$$

أما بيانيا: يمثل ميل المماس (معامل التوجيه) للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t.

لتحديد قيمة سرعة التفاعل في اللحظة t نقوم بما يلي:

-نرسم المنحنى الممثل لتغيرات التقدم بدلالة الزمن.



-نرسم المستقيم (Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t.

-نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة:

$$a = v = \frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

السرعة الحجمية للتفاعل

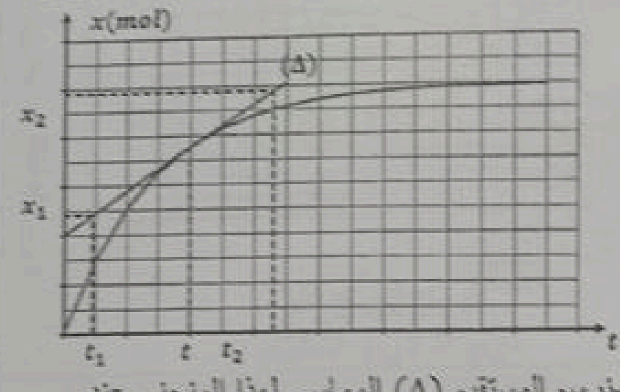
هي سرعة التفاعل لوحدة حجوم.

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

أما بيانيا: يمثل ميل المماس (معامل التوجيه) للمنحنى $x = f(t)$ عند اللحظة t مضروب في مقلوب الحجم.

لتحديد قيمة السرعة الحجمية في اللحظة t نقوم بما يلي:

-نرسم المنحنى الممثل لتغيرات التقدم x بدلالة الزمن.



-نرسم المستقيم (Δ) المماسي لهذا المنحنى عند اللحظة t.

-نحسب ميل المستقيم (Δ) (معامل التوجيه) بالعلاقة:

$$a = \frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

نحصل على قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في النقطة t بقسمة قيمة a على الحجم V.

ملاحظة هامة:

العلاقة بين سرعة اختفاء المتفاعلات وسرعة تشكل النواتج مع سرعة التفاعل.

لدينا التفاعل التالي: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

$$V_{تفاعل} = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

4- زمن نصف التفاعل:

✓ **تعريفه:** نسمي زمن نصف التفاعل الذي نرمز له بـ $(t_{1/2})$ المدة الزمنية اللازمة لبلوغ التفاعل نصف قيمة تقدمه النهائي x_f. $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

✓ **بعض استعمالات $t_{1/2}$:**

- يمكن $t_{1/2}$ من تقدير المدة الزمنية اللازمة لتوقف التفاعل المدروس.
- يمكن $t_{1/2}$ من اختيار الطريقة الملائمة لتتبع التطور الزمني لمجموعة أثناء التحول.
- يمكن $t_{1/2}$ من المقارنة بين تفاعلين من حيث السرعة.

تمارين المتابعة الزمنية عن طريق قياس الحجم

التمرين 01: بكالوريا 2008 رياضيات الموضوع 1

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بين المغنيزيوم Mg ومحلول حمض كلور الهيدروجين بتفاعل أكسدة-إرجاع معادلته :

$$Mg_{(s)} + 2H_3O^+ = 2H_2O_{(l)} + H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$$

ندخل كتلة من معدن المغنيزيوم $m = 1.0g$ في كأس به محلول من حمض كلور الهيدروجين حجمه $V = 60\ mL$ وتركيزه المولي $C = 5.0\ mol/L$ ، فنلاحظ انطلاق غاز ثنائي الهيدروجين و تزايد حجمه تدريجيا حتى اختفاء كتلة المغنيزيوم كليا. نجمع غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق ونقيس حجمه كل دقيقة نحصل على النتائج المدونة في جدول القياسات أدناه:

$t(min)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{H_2}(mL)$	0	336	625	810	910	970	985	985	985
$x(mol)$									

1) أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.
2) أكمل جدول القياسات حيث x يمثل تقدم التفاعل.
3) ارسم المنحنى البياني $x = f(t)$ بسلم مناسب.
4) عين التقدم النهائي x_f للتفاعل الكيميائي وحدد المتفاعل المحد.
5) احسب سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين في اللحظتين $t = 0\ min$ ، $t = 3\ min$.
6) عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
7) احسب تركيز شوارد الهيدرونيوم (H_3O^+) في الوسط التفاعلي عند انتهاء التحول الكيميائي.

نأخذ: $M(Mg) = 24,3\ g/mol$ ، الحجم المولي في شروط التجربة $V_M = 24\ L/mol$.

تصحيح التمرين 01:

$H^+, Cl^- \begin{cases} V = 60\ ml \\ C = 5.0\ mol/l \end{cases}$

$Mg_{(s)} \begin{cases} m = 1g \\ M = 24.3\ g/mol \end{cases}$

/1 جدول التقدم:

المعادلة		$Mg_{(s)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ =	$2H_2O_{(l)}$ +	$H_{2(g)}$ +	$Mg^{2+}_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x = 0$	0,041	0,3	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$0,041 - x$	$0,3 - 2x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_f	$0,041 - x_f$	$0,3 - 2x_f$	بوفرة	x_f	x_f

$$n_{0(Mg)} = \frac{m}{M} = \frac{1}{24,3} = 0,041\ mol$$

$$n_{0(H_3O^+)} = C.V = 5 \times 60 \times 10^{-3} = 0,3\ mol$$

/2 جدول القياسات:

$t(min)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$x\ (mol)$	0	0,014	0,026	0,033	0,038	0,04	0,041	0,041	0,041

Tél :0550-68-69-07

لدينا من جدول التقدم: $n_{(H_2)} = \frac{V_g}{V_M}$ و $n_{(H_2)} = x$

إذن $V_M = 24\ l/mol$ منه : $x = \frac{V_{H_2}}{V_M}$

/3 المنحنى البياني: $x = f(t)$.

x(mol)
0,01
1
t(min)

/4 تعيين x_f والمتفاعل المحد:

(من البيان أو جدول القياسات) $x_f = 0{,}041\ mol$

المتفاعل المحد هو $Mg_{(s)}$ لأنه يختفي كليا (من المعطيات) أو من جدول التقدم:

$0{,}041 - x_{max_1} = 0$ $\quad x_{max_1} = 0{,}041\ mol$

$0{,}3 - 2x_{max_2} = 0$ $\quad x_{max_2} = 0{,}15\ mol$

$x_{max_1} < x_{max_2}$ إذن $Mg_{(s)}$ هو المتفاعل المحد و $x_{max} = 0{,}041\ mol$

/5 سرعة تشكل ثنائي الهيدروجين:

عند $t = 0\ min$

أي $n(H2) = x$

$$V_{H_2(t=0min)} = \frac{dn(H_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{0{,}016-0}{0{,}8-0} = (\text{ميل المماس عند } t=0)$$

$$V_{H_2(t=0min)} = 2 \times 10^{-2}\ (mol/min)$$

عند $t = 3\ min$

$$V_{H_2(t=3min)} = \frac{dx}{dt} = \frac{0{,}033 - 0{,}015}{3-0} = 0{,}6 \times 10^{-2}\ (mol/min)$$

/6 زمن نصف التفاعل: $t_{1/2}$

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{0{,}041}{2} = 0{,}0205\ mol$$

بالإسقاط على المنحنى $x = f(t)$ نجد $t_{1/2} = 1{,}5\ min$

/7 حساب في الوسط التفاعلي $[H_3O^+]_f$:

$$[H_3O^+]_f = \frac{n(H_3O^+)}{V} = \frac{0{,}3 - 2x}{V}$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{n - 2x_f}{V} = \frac{0.3 - 2(0{,}041)}{60 \times 10^{-3}} = 3{,}63\ mol/l$$

Tél :0550-68-69-07

التمرين 02: بكالوريا 2008 علوم تجريبية الموضوع 2

في حصة الأعمال المخبرية، أراد فوج من التلاميذ دراسة التحول الكيميائي الذي يحدث للجملة (مغنزيوم صلب، محلول حمض كلور الماء). فوضع أحد التلاميذ شريطا من المغنزيوم $Mg_{(s)}$ كتلته $m = 36\ mg$ في دورق ثم أضاف إليه محلولا لحمض كلور الماء بزيادة، حجمه $30mL$، وسدّ الدورق بعد أن أوصله بتجهيز يسمح بحجز الغاز المنطلق وقياس حجمه من لحظة لأخرى.

1) مثل مخططا للتجربة، مع شرح الطريقة التي تسمح للتلاميذ بحجز الغاز المنطلق، وقياس حجمه والكشف عنه.

2) اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي التام الحادث في الدورق علما أن الثنائيتين المشاركتين هما: $(H^+_{(aq)}/H_{2(g)})$ ، $(Mg^{2+}_{(aq)}/Mg_{(s)})$.

3) يمثل الجدول الآتي نتائج القياسات التي حصل عليها الفوج:

$t(\text{min})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
$V(H_2)(mL)$	0	12.0	19.2	25.2	28.8	32.4	34.8	36.0	37.2	37.2
$x(mol)$										

أ/ مثل جدولا لتقدم التفاعل، ثم احسب قيم التقدم x في الأزمنة المبينة في الجدول.

ب/ املأ الجدول ثم مثل البيان $x = f(t)$ بسلم مناسب.

ج/ عين سرعة التفاعل في اللحظة $t = 0$

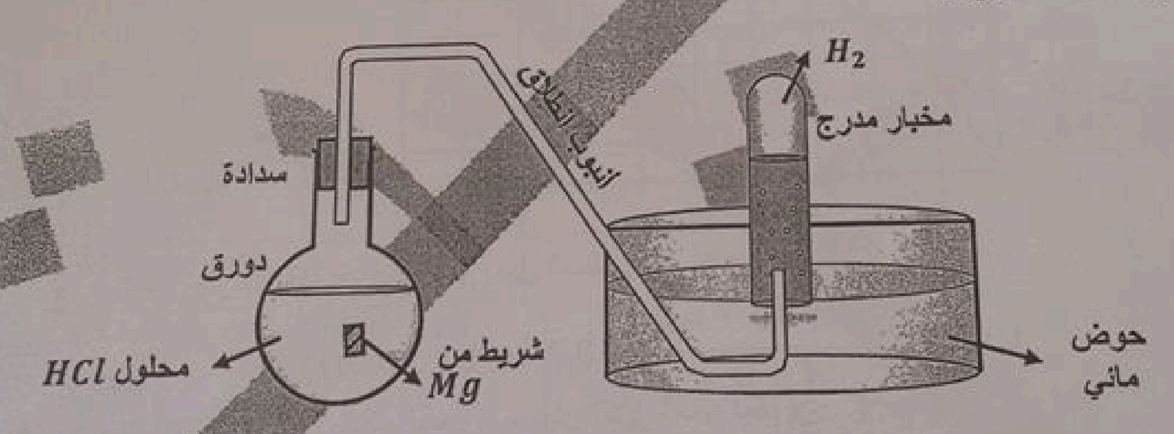
4) للوسط التفاعلي في الحالة النهائية $pH = 1$، استنتج التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض كلور الماء المستعمل.

يعطى:

- الحجم المولي للغاز في شروط التجربة: $V_M = 24.0\ L.mol^{-1}$.
- الكتلة المولية الذرية للمغنزيوم $M_{Mg} = 24\ g.mol^{-1}$.

تصحيح التمرين 02:

1. تمثيل مخطط التجربة:



شرح الطريقة التي تسمح بحجز الغاز المنطلق وقياس حجمه والكشف عنه:

بعد وضع المتفاعلات في الدورق، نسد بإحكام بواسطة سدادة موصولة بأنبوب معكوف يمتد إلى أنبوب اختبار معكوس في الماء (يكون أنبوب الاختبار مدرج لنقيس حجم الغاز المنطلق)، نسد هذا الأنبوب بالأصبع ونخرجه من الماء المغمور فيه، نشعل عود الثقاب ونقربه من الأنبوب لحظة نزع الاصبع فنسمع فرقعة دلال على وجود غاز H_2

2. كتابة معادلة التفاعل:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$
$$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$$
$$2H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

3. أ. تمثيل جدول التقدم:

المعادلة		$2H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$			
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	$C.V$	$n(Mg)$	0	0
انتقالية	x	$C.V - 2x$	$n(Mg) - x$	x	x
نهائية	x_f	$C.V - 2x_f$	$n(Mg) - x_f$	x_f	x_f

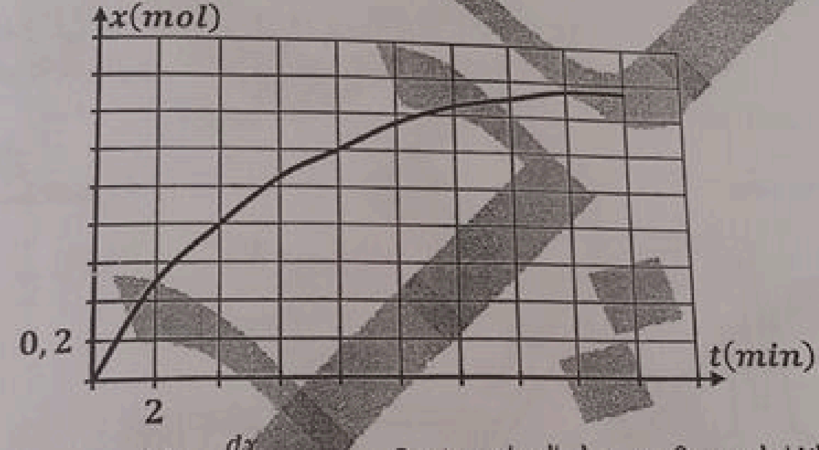
$$n_{Mg} = \frac{m}{M} = \frac{36 \times 10^{-3}}{24} = 1.5 \times 10^{-3} mol$$

لدينا من جدول التقدم: $x = n(H_2)$ و منه: $x = n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_M}$ في كل مرة نعوض V_{H_2} فنجد x

ب. ملأ الجدول:

$t(min)$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
$x(mol) \times 10^{-3}$	0	0,5	0,8	1,05	1,2	1,35	1,45	1,5	1,5	1,5

رسم البيان:



ج. تعيين سرعة التفاعل عند $t=0$: ميل المماس عند $t = 0$ $V = \frac{dx}{dt}$

$$V_{t=0} = \frac{1.5 \times 10^{-3} - 0}{4 - 0} = 3.7 \times 10^{-4} \ mol/min$$

4. استنتاج التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض كلور الماء: نعلم أن: $PH = 1$ أي:

$$[H^+]_f = 10^{-PH} = 10^{-1} \ mol/l$$

$$n_f(H^+) = [H^+] \times V_T = 10^{-1} \times 30 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-3} mol$$

و لدينا: Mg المتفاعل المحد ⇐ $x_f = x_{max} = 1.5 \times 10^{-3} mol$

$$n_f(H^+) = n_0 - 2x_f$$

$n_{f(H^+,Cl^-)} = n_0 - 2x_f$ و منه : $n_0 = n_{f(H^+,Cl^-)} + 2x_f$

$$n_0 = 3 \times 10^{-3} + 2(1,5 \times 10^{-3}) = 6 \times 10^{-3} \ mol$$

ومنه :

$$C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{6 \times 10^{-3}}{30 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-1} \ mol/l$$

Tél :0550-68-69-07

التمرين 03: بكالوريا 2010 علوم الموضوع 1

لمتابعة التطور الزمني للتحول الكيميائي الحاصل بين محلول حمض كلور الهيدروجين ومعدن الزنك، الذي يُنمذَج بتفاعل كيميائي ذي المعادلة:

$$Zn_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ندخل في اللحظة $t = 0$ كتلة $m = 1.0g$ من معدن الزنك في دورق به $V = 40mL$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C = 5.0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$، نعتبر حجم الوسط التفاعلي ثابتا خلال مدة التحول وأن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة: $V_M = 25\ L.mol^{-1}$.

نقيس حجم غاز ثنائي الهيدروجين V_{H_2} المنطلق في نفس الشرطين من الضغط ودرجة الحرارة، ندون النتائج في الجدول التالي:

$t(s)$	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
$V_{H_2}(mL)$	0	36	64	86	104	120	132	154	170	200
$x(mol)$										

1) انجز جدولا لتقدم التفاعل واستنتج العلاقة بين التقدم x وحجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق V_{H_2}.
2) أكمل الجدول أعلاه.
3) مثل البيان $x = f(t)$ باعتماد سلم الرسم التالي: $1cm \rightarrow 100s$ ، $1cm \rightarrow 1.0 \times 10^{-3} mol$
4) احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين: $t_1 = 100s$ ، $t_2 = 400s$.
كيف تتطور هذه السرعة مع الزمن؟ علل.
5) إن التحول الكيميائي السابق تحول تام:
أ/ احسب التقدم الأعظمي x_{max} واستنتج المتفاعل المحد.
ب/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وأوجد قيمته.

يعطى: $M_{(Zn)} = 65\ g.mol^{-1}$

تصحيح التمرين 03:

1/ جدول التقدم:

المعادلة		$Zn_{(s)}$ +	$2H^{+}_{(aq)}$ =	$Zn^{2+}_{(aq)}$	$+ H_{2(g)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	0,015	0,02	0	0
انتقالية	x	$0,015 - x$	$0,02 - 2x$	x	x
نهائية	x_f	$0,015 - x_f$	$0,02 - 2x_f$	x_f	x_f

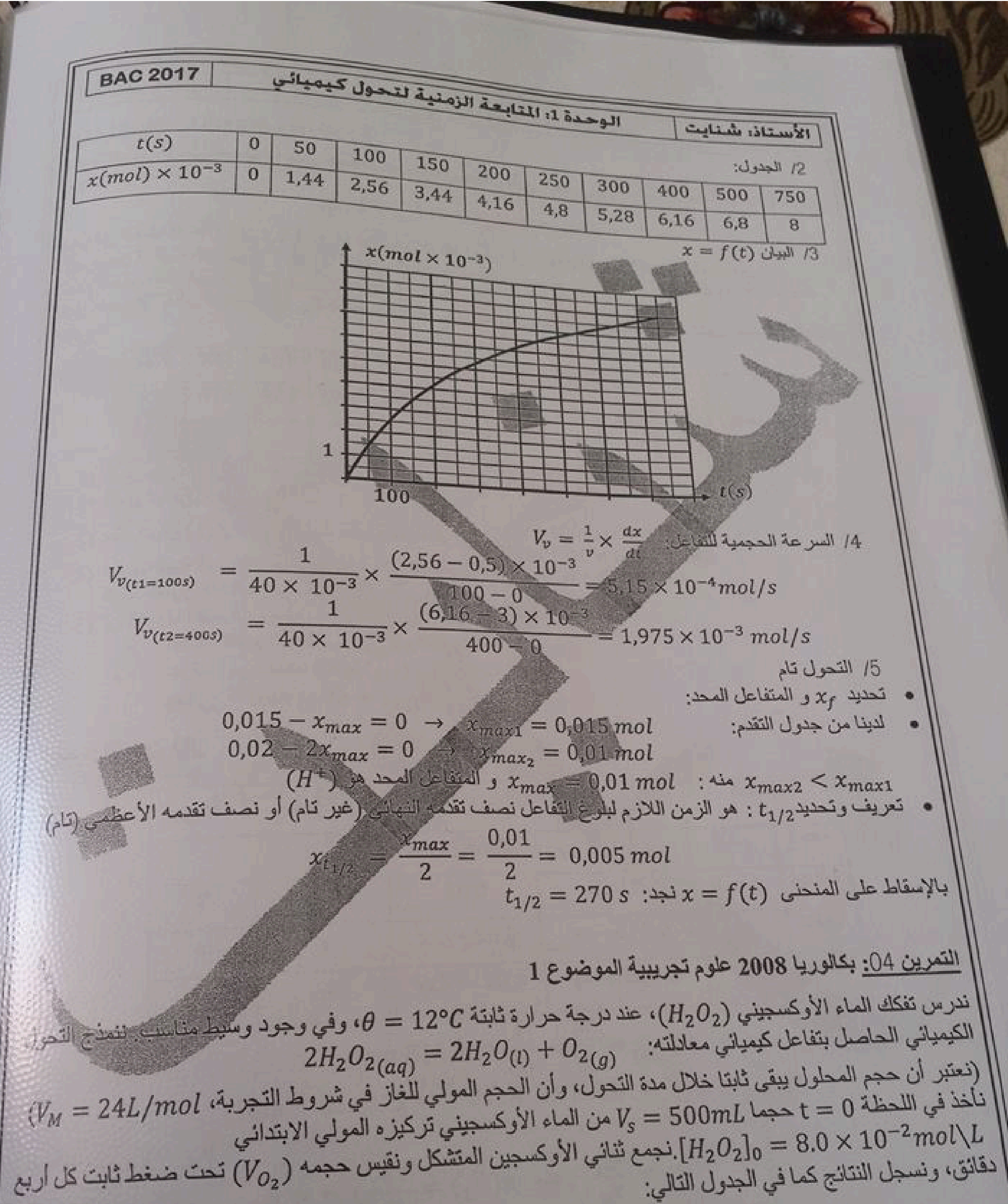
$$n_{0(Zn)} = \frac{m}{M} = \frac{1}{65} = 0,015\ mol$$

$$n_{0(H^+)} = C.V = 0.5 \times 40 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2}\ mol$$

العلاقة بين x و V_{H_2}:

لدينا من جدول التقدم: $x = n_{H_2}$ و $n(H_2) = \frac{VH_2}{V_M}$ منه: $x = \frac{V_{H_2}}{V_M}$

إذن: $V_M = 25\ l/mol$: $x = \frac{V_{H2}}{25}$



/2 الجدول:

$t(s)$	0	50	100	150	200	250	300	400	500	750
$x(mol)\times 10^{-3}$	0	1,44	2,56	3,44	4,16	4,8	5,28	6,16	6,8	8

/3 البيان $x=f(t)$

/4 السرعة الحجمية للتفاعل: $V_v=\frac{1}{v}\times\frac{dx}{dt}$

$$V_{v(t1=100s)}=\frac{1}{40\times 10^{-3}}\times\frac{(2,56-0,5)\times 10^{-3}}{100-0}=5,15\times 10^{-4}mol/s$$

$$V_{v(t2=400s)}=\frac{1}{40\times 10^{-3}}\times\frac{(6,16-3)\times 10^{-3}}{400-0}=1,975\times 10^{-3}\ mol/s$$

/5 التحول تام

- تحديد x_f و المتفاعل المحد:
- لدينا من جدول التقدم:

$$0,015-x_{max}=0\ \rightarrow\ x_{max1}=0,015\,mol$$
$$0,02-2x_{max}=0\ \rightarrow\ x_{max_2}=0,01\,mol$$

منه $x_{max2}<x_{max1}$: $x_{max}=0,01\,mol$ و المتفاعل المحد هو (H^+)

- تعريف وتحديد $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي (غير تام) أو نصف تقدمه الأعظمي (تام)

$$x_{t_{1/2}}=\frac{x_{max}}{2}=\frac{0,01}{2}=0,005\,mol$$

بالإسقاط على المنحنى $x=f(t)$ نجد: $t_{1/2}=270\,s$

<u>التمرين 04:</u> بكالوريا 2008 علوم تجريبية الموضوع 1

ندرس تفكك الماء الأوكسجيني (H_2O_2)، عند درجة حرارة ثابتة $\theta=12°C$، وفي وجود وسيط مناسب. ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بتفاعل كيميائي معادلته:

$$2H_2O_{2(aq)}=2H_2O_{(l)}+O_{2(g)}$$

(نعتبر أن حجم المحلول يبقى ثابتا خلال مدة التحول، وأن الحجم المولي للغاز في شروط التجربة، $V_M=24L/mol$)
نأخذ في اللحظة $t=0$ حجما $V_s=500mL$ من الماء الأوكسجيني تركيزه المولي الابتدائي $[H_2O_2]_0=8.0\times 10^{-2}mol\backslash L$. نجمع ثنائي الأوكسجين المتشكل ونقيس حجمه (V_{O_2}) تحت ضغط ثابت كل اربع دقائق، ونسجل النتائج كما في الجدول التالي:

Tél :0550-68-69-07

$t(min)$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$V_{O_2}(mL)$	0	60	114	162	204	234	253	276	288	294	300
$[H_2O_2]\ mol/L$											

1) أنشئ جدول لتقدم التفاعل الكيميائي الحاصل.
2) اكتب عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ للماء الأوكسجيني في اللحظة t بدلالة : $[H_2O_2]_0$ ، V_S ، V_M ، V_{O_2}.
3) أ/ أكمل الجدول السابق.
ب/ ارسم المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$ باستعمال سلم رسم مناسب.
ج/ أعط عبارة السرعة الحجمية للتفاعل الكيميائي.
د/ احسب سرعة التفاعل الكيميائي في اللحظتين $t_1 = 16min$ و $t_2 = 24min$. واستنتج كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن.
ه/ عين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ بيانيا
4) إذا أجريت التجربة السابقة في الدرجة $\theta' = 35°C$، ارسم كيفيا شكل منحنى تغير $[H_2O_2]$ بدلالة الزمن على البيان السابق مع التبرير.

تصحيح التمرين 04:

1/ جدول التقدم:

المعادلة		$2H_2O_{2(aq)}$	$= \quad 2H_2O_{(l)}$	$+ O_{2(g)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)		
ابتدائية	$x = 0$	0.04	بالزيادة	0
انتقالية	x	$0.04 - 2x$	بالزيادة	x
نهائية	x_f	$0.04 - 2x_f$	بالزيادة	x_f

$$n_0(H_2O_2) = [H_2O_2]_0 \times Vs = 8 \times 10^{-3} \times 500 \times 10^{-3} = 0.04\ \text{mol}$$

2/ كتابة عبارة التركيز المولي في كل لحظة:

$$\begin{cases} n(H_2O_2) = n_0 - 2x_t \\ n(O_2) = x \end{cases}$$

$$n(H_2O_2) = n_0 - 2n(O_2)$$

بالتبسيط نجد:

$$[H_2O_2]_t \times V_s = [H_2O_2]_0 \times V_s - 2 \times \frac{Vo_2}{V_m}$$

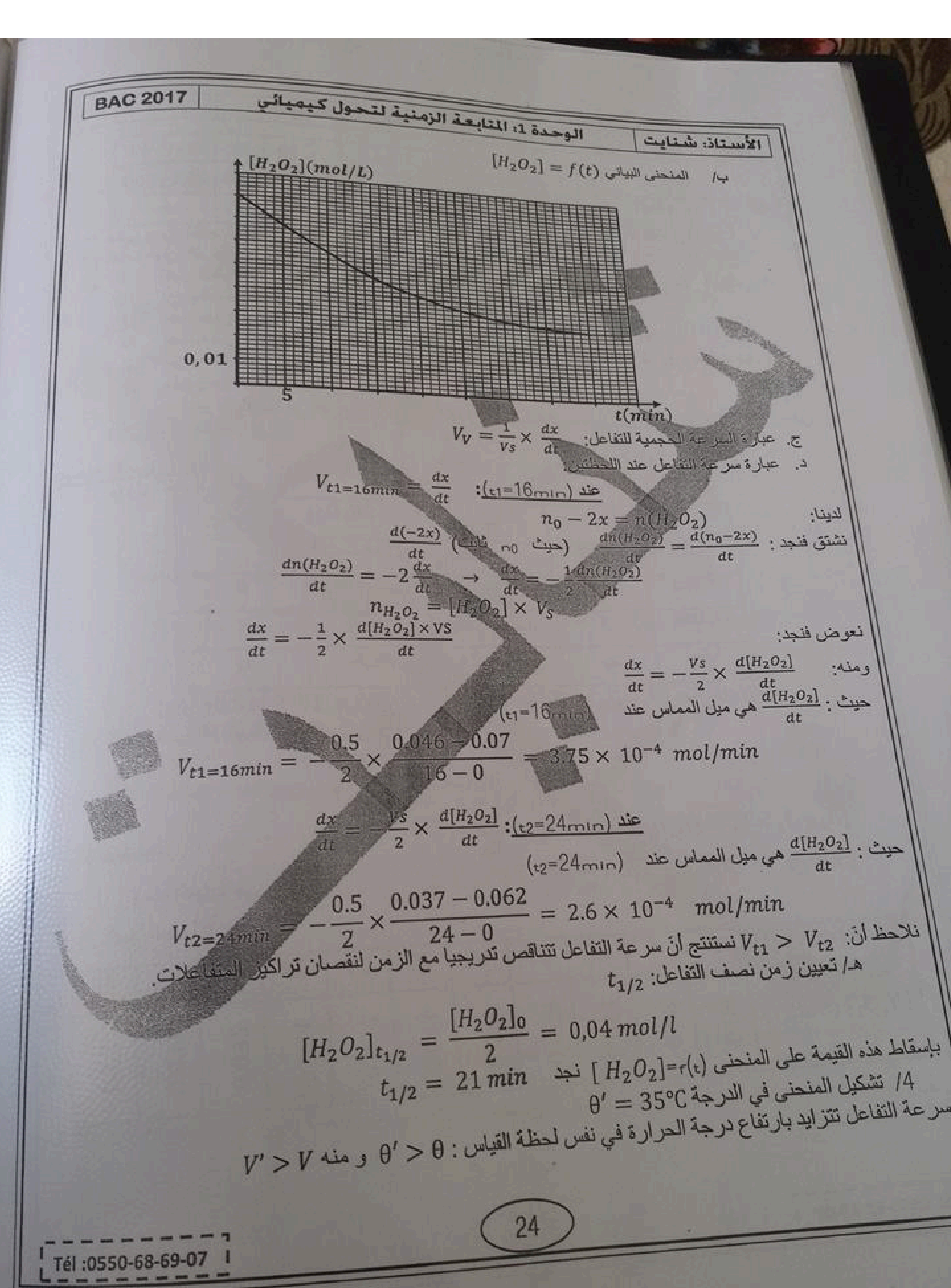
ومنه العبارة هي:

$$[H_2O_2]_t = [H_2O_2]_0 - 2 \times \frac{Vo_2}{V_m \times V_s}$$

3/ أ/ملأ الجدول:

$t\ (min)$	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
$[H_2O_2]\ (mol/l)$	0,08	0,07	0,061	0,053	0,046	0,041	0,037	0,034	0,032	0,031	0,03

Tél :0550-68-69-07



ب/ المنحنى البياني $[H_2O_2] = f(t)$

ج. عبارة السرعة الحجمية للتفاعل: $V_V = \frac{1}{Vs} \times \frac{dx}{dt}$

د. عبارة سرعة التفاعل عند اللحظتين:

عند $(t_1=16min)$: $V_{t1=16min} = \frac{dx}{dt}$

لدينا:

$$n_0 - 2x = n(H_2O_2)$$

نشتق فنجد : $\frac{dn(H_2O_2)}{dt} = \frac{d(n_0-2x)}{dt}$ (حيث n_0 ثابت) $\frac{d(-2x)}{dt}$

$$\frac{dn(H_2O_2)}{dt} = -2\frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dn(H_2O_2)}{dt}$$

$$n_{H_2O_2} = [H_2O_2] \times V_S$$

نعوض فنجد:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \times \frac{d[H_2O_2] \times VS}{dt}$$

ومنه: $\frac{dx}{dt} = -\frac{Vs}{2} \times \frac{d[H_2O_2]}{dt}$

حيث : $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ هي ميل المماس عند $(t_1=16min)$

$$V_{t1=16min} = -\frac{0.5}{2} \times \frac{0.046-0.07}{16-0} = 3.75 \times 10^{-4}\ mol/min$$

عند $(t_2=24min)$: $\frac{dx}{dt} = -\frac{Vs}{2} \times \frac{d[H_2O_2]}{dt}$

حيث : $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ هي ميل المماس عند $(t_2=24min)$

$$V_{t2=24min} = -\frac{0.5}{2} \times \frac{0.037-0.062}{24-0} = 2.6 \times 10^{-4}\ \ mol/min$$

نلاحظ أن: $V_{t1} > V_{t2}$ نستنتج أنّ سرعة التفاعل تتناقص تدريجيا مع الزمن لنقصان تراكيز المتفاعلات.

هـ/ تعيين زمن نصف التفاعل: $t_{1/2}$

$$[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2} = 0,04\, mol/l$$

بإسقاط هذه القيمة على المنحنى $[H_2O_2]=f(t)$ نجد $t_{1/2} = 21\, min$

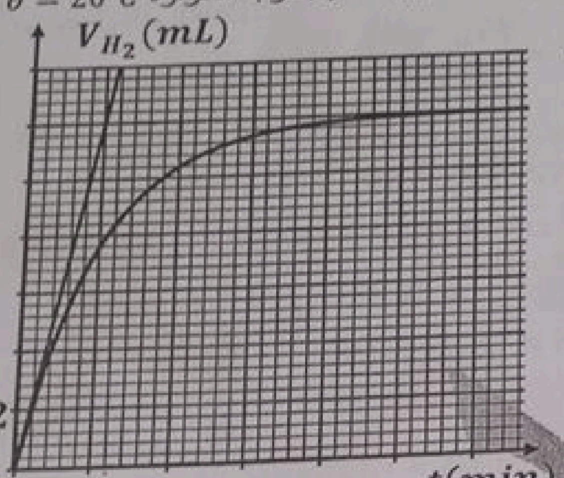
4/ تشكيل المنحنى في الدرجة $\theta' = 35°C$

سرعة التفاعل تتزايد بارتفاع درجة الحرارة في نفس لحظة القياس : $\theta' > \theta$ و منه $V' > V$

Tél :0550-68-69-07

التمرين 05: بكالوريا 2015 رياضيات الموضوع 2

لمتابعة التطور الزمني للتحول الكيميائي الحادث بين محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)})$ ومعدن الزنك $Zn_{(s)}$. نضيف عند اللحظة $t = 0$ كتلة من الزنك $m(Zn) = 0.654g$ إلى دورق به حجم $V = 100mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C = 1.0 \times 10^{-2} mol/L$، نعتبر أن حجم الوسط التفاعلي ثابت خلال مدة التحول. نقيس حجم ثنائي الهيدروجين المنطلق مع مرور الزمن في الشروط التجريبية التالية: درجة الحرارة $\theta = 20°C$ والضغط $P = 1.013 \times 10^5 Pa$



1- اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث، علما أن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما: $H_3O^+{}_{(aq)}/H_{2(g)}$ ، $Zn^{2+}{}_{(aq)}/Zn_{(s)}$.

2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، وحدد المتفاعل المحد.

3- الدراسة التجريبية لهذا التحول مكنت من الحصول على البيان الموضح بالشكل (8).

أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب/ بين أنه يمكن كتابة عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بالشكل: $v_{vol} = \frac{P}{VRT} \times \frac{dV_{H_2}}{dt}$ حيث V حجم المزيج التفاعلي.

ج/احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$

د/ استنتج سرعة اختفاء شوارد $(H_3O^+{}_{(aq)})$ عند نفس اللحظة.

4- عرف زمن نصف التفاعل، وحدد قيمته بيانيا.

تعطى عبارة قانون الغاز المثالي بالعلاقة: $PV = nRT$ حيث $R = 8.314\ (SI)$ ، $M(Zn) = 65.4\ g/mol$.

تصحيح التمرين 05:

1- معادلة التفاعل:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$
$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O$$
$$Zn_{(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = H_{2(aq)} + Zn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

2- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$Zn_{(s)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ =	$H_{2(aq)}$ +	$Zn^{2+}_{(aq)}$ +	$2H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x = 0$	n_1	n_2	0	0	بالزيادة
انتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	بالزيادة
نهائية	x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بالزيادة

- تحديد المتفاعل المحد:

$$x_{max} = n_1 = \frac{m}{M} = \frac{0,654}{65,4} = 10^{-2} mol \Leftarrow n_1 - x_{max} = 0$$

$$x_{max} = \frac{n_2}{2} = \frac{C.V}{2} = \frac{10^{-2} \times 0,1}{2} = 5 \times 10^{-4} mol \quad \Leftarrow n_2 - 2x_{max} = 0$$

ومنه المتفاعل المحد هو H_3O^+ و $x_{max} = 5 \times 10^{-4}\ mol$

Tél :0550-68-69-07

3- أ- تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: هي تغير تقدم التفاعل بالنسبة لزمن في وحدة الحجوم، وتكتب بالعلاقة:

$$V_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

ب – إثبات أن : $V_{vol} = \frac{P}{VRT} \times \frac{dV_{H_2}}{dt}$

من جدول تقدم التفاعل لدينا:

$n_{H_2} = x \Leftarrow PV_{H_2} = xRT \Leftarrow x = \frac{PV_{H_2}}{RT} \Leftarrow \frac{dx}{dt} = \frac{P}{RT} \times \frac{dV_{H_2}}{dt}$ ومنه : $V_{vol} = \frac{P}{VRT} \times \frac{dV_{H_2}}{dt}$

ج-السرعة الحجمية للتفاعل عند $t = 0$:

$$v_{vol} = \frac{1,013 \times 10^5}{0,1 \times 8,314 \times 293} \times \frac{(12-0) \times 10^{-6}}{(6-0)} = 8,32 \times 10^{-4} mol.l^{-1}.min^{-1}$$

د- حساب سرعة اختفاء شوارد H_3O^+ عند نفس اللحظة:

لدينا : $V_{H_3O^+} = -\frac{dn_{H_3O^+}}{dt} = -\frac{d(n_2 - 2x)}{dt} = 2 \times \frac{dx}{dt} = 2V \times V_{vol}$

$$V_{H_3O^+} = 2 \times 0,1 \times 8,32 \times 10^{-4} = 16,64 \times 10^{-5}\, mol/min$$

4- تعريف زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف قيمته النهائية.

-قيمته بيانيا:

$$t_{1/2} = 4,2\, min \Leftarrow V_{H_2}(t_{1/2}) = \frac{8,314 \times 293 \times 2,5 \times 10^{-4}}{1,013 \times 10^5} = 6\, mL$$

التمرين 06:

نضع في بيشر حجما $V = 100\, mL$ من محلول حمض الأزوت $(H^+ + NO_3^-)$ تركيزه المولي $C = 1\, mol/L$

نضيف له كتلة $m = 19,2\, g$ من النحاس (Cu) في وسط حمضي.

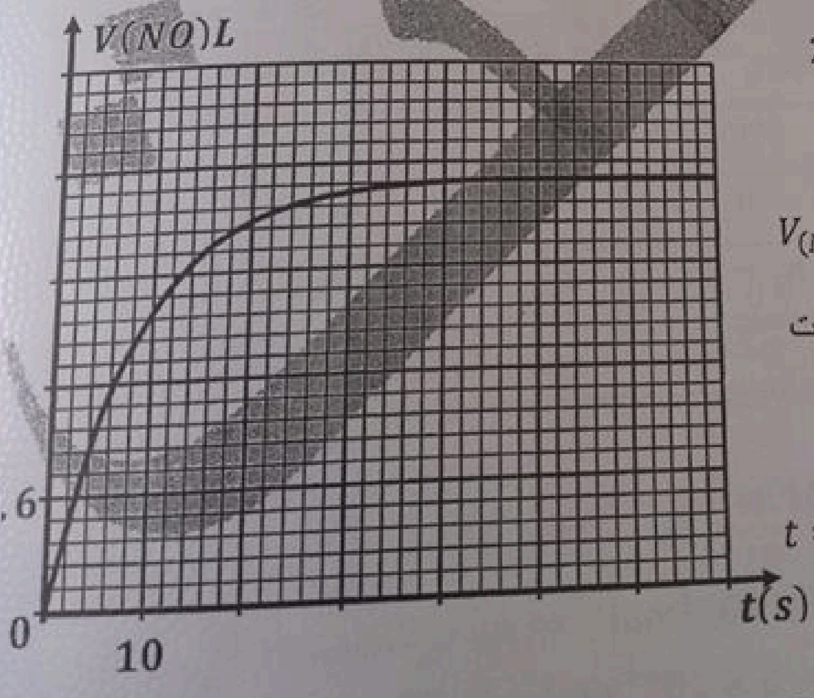
1) علما أن الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتان في التفاعل هما (NO_3^-/NO) (Cu^{2+}/Cu)

أ/ بين أن معادلة التفاعل للتحول السابق هي:

$$3Cu_{(s)} + 2NO_{3\,(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ = 3Cu_{(aq)}^{2+} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

ب/ احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات.

ج/ أنشئ جدول التقدم وحدد المتفاعل المحد.



2) علما أن التجربة أجريت في درجة الحرارة $20°C$ وتحت الضغط $P = 1,013 \times 10^5 Pa$

أ/بين أن الحجم المولي للغازات في شروط هو:

$$V_M = 24\, l/mol$$

ب/ أوجد العلاقة بين حجم غاز أكسيد الأزوت $V_{(NO)}$ المنطلق والتقدم (x)

3) يعطى البيان المقابل تغيرات حجم غاز أكسيد الأزوت $V_{(NO)}$ بدلالة الزمن

أ/ عرف سرعة التفاعل واحسب قيمتها عند اللحظة $t = 20s$.

ب/ استنتج التركيب المولي للمزيج في اللحظة $t = 30s$

4) أعط عبارة الناقلية النوعية $\sigma(t)$ للمحلول بدلالة التقدم x و C' حيث $C' = [H^+]$

يعطى: $M(Cu) = 64\, g/mol$ ، $\lambda_{(H^+)} = 35\, ms.m^2/mol$ ، $\lambda_{(NO_3^-)} = 7,14\, ms.m^2/mol$ ، $\lambda_{(Cu^{2+})} = 10,4\, ms.m^2/mol$.

Tél :0550-68-69-07

تصحيح التمرين 06:

1- أ/معادلة التفاعل:

$$(Cu = Cu^{2}+ +2e^{-}) \times 3$$
$$(4H^{+} + NO_3^{-} + 3e^{-} = NO + 2H_2O) \times 2$$
$$3Cu_{(s)} + 2NO^{-}_{3\,(aq)} + 8H^{+}_{(aq)} = 3Cu^{2+}_{aq} + 2NO_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

ب/ حساب كميات المادة الابتدائية:

$$n_0(Cu) = \frac{m}{M} = \frac{19.2}{64} = 0.3\,mol \quad ; \quad n_0(NO_3^-) = C \times V = 1 \times 0,1 = 0,1\,mol$$

2- جدول التقدم:

المعادلة		$3Cu_{(s)}$	$+ 2NO^{-}_{3\,(aq)}$	$+ 8H^{+}_{(aq)}$	$= 3Cu^{2+}_{aq}$	$+ 2NO_{(aq)}$	$+ 4H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)					
ابتدائية	$x = 0$	0.3	0.1	بالزيادة	0	0	بالزيادة
انتقالية	x	$0.3 - 3x$	$0.1 - 2x$	بالزيادة	$3x$	$2x$	بالزيادة
نهائية	x_f	$0.3 - 3x_f$	$0.1 - 2x_f$	بالزيادة	$3x_f$	$2x_f$	بالزيادة

المتفاعل المحد:

$$0.3 - 3x_{max} = 0 \rightarrow x_{max1} = 0.1mol$$
$$0.1 - 2x_{max} = 0 \rightarrow x_{max2} = 0.05mol$$

نلاحظ أن: $x_{max1} > x_{max2}$ ومنه $x_{max} = 0.05\,mol$ و (NO_3^-) هو المتفاعل المحد .

3- أ/ نبين أن $V_M = 24\,L/mol$

لدينا : $P.V = n.R.T$ منه: $V_M = \frac{n.R.T}{P}$

$$\begin{cases} \rho = 1.013 \times 10^5 \\ \theta = 20°C \\ \theta = 293\,K \end{cases}$$

$$V_M = \frac{1 \times 8.31 \times 293}{1.013 \times 10^5} = 0.024\,m^3 = 24\,mol/L$$

ب/ إيجاد العلاقة بين $V(NO)$ و التقدم x:

من جدول التقدم: $n(\text{NO}) = \frac{V(NO)}{V_M}$: $n(NO) = 2x$

$$x = \frac{V_{(NO)}}{2V_M} \rightarrow x = \frac{V_{(NO)}}{48}$$

4- $V(NO) = f(t)$

أ/ سرعة التفاعل مقدار تغير تقدم التفاعل خلال وحدة زمن $v = \frac{dx}{dt}$

حساب $v(t = 20\,s)$:

$$V = \frac{dx}{dt} \quad ; x = \frac{V(NO)}{48}$$

ومنه:

$$V = \frac{d}{dt} \times \frac{V(NO)}{48} \rightarrow V = \frac{1}{48} \times \frac{dV(NO)}{dt}$$

حيث: $\frac{dV(NO)}{dt}$ هو ميل المماس عند $t = 20(s)$ من المنحنى $V(NO) = f(t)$

$$V_{(t=20min)} = \frac{1}{48} \times \frac{2 - 1.4}{20 - 0} = 6.25 \times 10^{-4}\,mol/s$$

ب/ استنتاج التركيز المولي عند $t = 30\ s$

ولدينا من جدول التقدم: $\begin{cases} V(NO) = 2.3L \\ t = 30\ (s) \end{cases}$ في ... من البيان

$$\begin{cases} n(Cu) = 0.3 - 3x \\ n(NO_3^-) = 0.1 - 2x \\ n(Cu^{2+}) = 3x \\ n(NO) = 2x \end{cases}$$

و منه: $x = \frac{2.3}{48} = 0.048\ (mol)$

نعوض x فيما سبق فنجد:

$$\begin{cases} n(Cu) = 0.156\ mol \\ n(NO_3^-) = 4 \times 10^{-3}\ mol \\ n(Cu^{2+}) = 0.144\ mol \\ n(NO) = 0.096\ mol \end{cases}$$

4-عبارة الناقلية النوعية δ بدلالة x , c' حيث $c' = [H']$:

$$\delta(t) = \lambda_{NO_3^-} \times [NO_3^-] + \lambda_{H^+} \times C' + \lambda_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]$$

$$\delta(t) = 7.14 \times \left[\frac{0.1 - 2x}{0.1}\right] + 35 \times C' + 10.4 \times \left[\frac{3x}{0.1}\right]$$

$$\delta(t) = 35C' + 169.2\,x + 7.14\ (ms)$$

تمارين المتابعة الزمنية عن طريق قياس الضغط

التمرين 07: بكالوريا 2009 علوم الموضوع 2

بهدف تتبع التحول الكيميائي التام لتأثير حمض كلور الماء $(H^+ + Cl^-)$ على كربونات الكالسيوم. نضع قطعة كتلتها $2.0g$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ داخل $100mL$ من حمض كلور الماء تركيزه المولي $C = 1,0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$

الطريقة الأولى: نقيس ضغط غاز ثنائي أوكسيد الكربون المنطلق والمحجوز في دورق حجمه لتر واحد $(1L)$ تحت درجة حرارة ثابتة $T = 25°C$، فكانت النتائج المدونة في الجدول التالي:

$t(s)$	20	60	100
$P_{(CO_2)}(Pa)$	2280	5560	7170
$n_{(CO_2)}(mol)$			
$x(mol)$			

المعادلة الكيميائية المعبرة عن التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي السابق:

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1) أنشئ جدولا لتقدم التفاعل السابق.
2) ما العلاقة بين (n_{CO_2}) كمية مادة الغاز المنطلق و (x) تقدم التفاعل؟
3) بتطبيق قانون الغاز المثالي والذي يعطى بالشكل $P.V = nRT$، أكمل الجدول السابق.
4) مثل بيان الدالة $x = f(t)$.

يعطى: $R = 8.31SI$ ، $1L = 10^{-3}m^3$.

الطريقة الثانية: تتبع قيمة شوارد الهيدروجين(H^+) في وسط التفاعل بدلالة الزمن أعطت النتائج المدونة في الجدول التالي:

$t(s)$	20	60	100
$[H^+](mol.L^{-1})$	0.080	0.056	0.040
$n_{(H^+)}(mol)$			
$x(mol)$			

1) احسب $(n_{(H^+)})$ كمية مادة شوارد الهيدروجين في كل لحظة.
2) مستعينا بجدول تقدم التفاعل، أوجد العبارة الحرفية التي تعطي $(n_{(H^+)})$ بدلالة التقدم (x) وكمية المادة الابتدائية (n_0) لشوارد الهيدروجين الموجبة.
3) احسب قيمة التقدم (x) في كل لحظة.
4) أنشئ البيان $x = f(t)$ ماذا تستنتج؟
5) حدد المتفاعل المحد.
6) استنتج $t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل.
7) احسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 50s$.

$$M(O) = 16\ g/mol ،M(C) = 12g/mol ،M(Ca) = 40g/mol$$

$(H^+, Cl^-)\begin{cases} V = 100\ ml \\ C = 0.1\ mol/l \end{cases}$ $CaCO_3 \begin{cases} m = 2g \\ M = 100\ g/mol \end{cases}$

تصحيح التمرين 07:

الطريقة 1: قياس الضغط CO_2 :

1. إنشاء جدول التقدم:

الحالة	التقدم	المعادلة $CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} = CO_{2(g)} + Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$				
		كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x = 0$	0.02	0.01	0	0	بالزيادة
انتقالية	x	$0.02 - x$	$0.01 - 2x$	x	x	بالزيادة
نهائية	x_f	$0.02 - x_f$	$0.01 - 2x_f$	x_f	x_f	بالزيادة

$$n_0(CaCO_3) = \frac{m}{M} = \frac{2}{100} = 0.02\ mol$$

$$n_0(H^+) = C.V = 10^{-1} \times 10^{-1} = 10^{-2}\ mol$$

2. العلاقة بين x و $n(CO2)$: من جدول التقدم: $x = n(CO_2)$

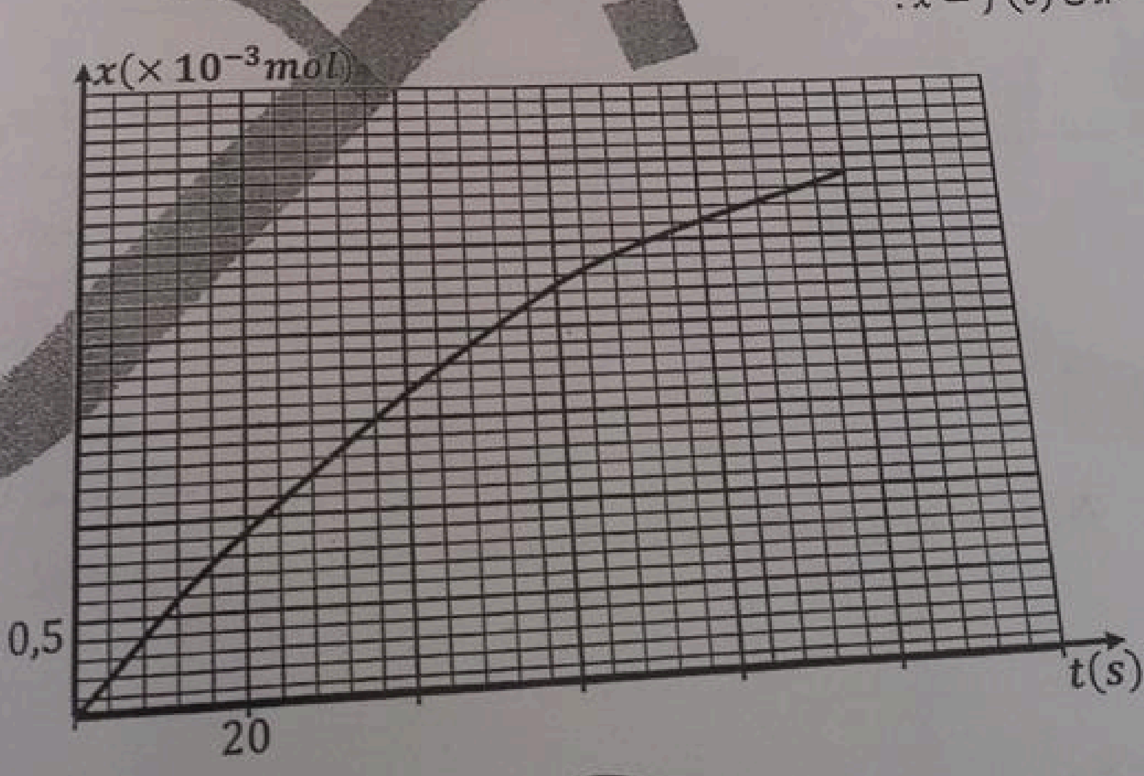
3. ملأ الجدول:

$$P_{CO_2}.V_{CO_2} = n_{CO_2}.R.T \quad \rightarrow \quad n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}V_{CO_2}}{RT} = \frac{P_{CO_2} \times 10^{-3}}{8.31 \times 298}$$

في كل مرة نعوض P_{CO_2} فنجد n_{CO_2}

t(S)	20	60	100
n_{CO_2} (mol)	0.92×10^{-3}	2.24×10^{-3}	2.89×10^{-3}
x (mol)	0.92×10^{-3}	2.24×10^{-3}	2.89×10^{-3}

4. البيان $x = f(t)$:



Tél :0550-68-69-07

الطريقة 2: قياس تراكيز $[H^+]$:

1. حساب كمية مادة $n(H^+)$:

$$n(H^+) = [H^+] \times V = [H^+] \times 0.1$$

$t(s)$	20	60	100
$n(H^+)\ mol$	0.0088	0.0056	0.004
$x\ (mol)$	10^{-3}	2.2×10^{-3}	3×10^{-3}

2. العبارة الحرفية لـ $n(H^+)$ بدلالة x :

$$n(H^+) = n_0 - 2x = 0,01 - 2x$$

3. حساب x:

$$n(H^+) = [H^+] \times V = [H^+] \times 0,1$$

$$n(H^+) = 0.01 - 2x \ \rightarrow \ x = \frac{0.01 - n(H^+)}{2}$$

في كل مرة نعوض $n(H+)$ فنجد x

4. البيان $x = f(t)$

البيان $x = f(t)$ يكون منطبق على سابقه لنفس اللحظات، حيث أن الطريقة للتتبع لا تؤثر في قيم x أو التراكيز و كميات المادة

5. المتفاعل المحد:

$$\begin{cases} 0.02 - x_{max} = 0 \\ 0.01 - 2x_{max} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_{max_1} = 0.02\ mol \\ x_{max_2} = 0.005\ mol \end{cases}$$

و منه $x_{max_2} < x_{max_2}$ و منه المتفاعل المحد هو: H^+ x_{max}

6. استنتاج $t_{1/2}$:

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{0,005}{2} = 0,0025\ mol$$

بإسقاط على البيان فنجد : $t_{1/2} = 70\ (s)$

7. حساب السرعة الحجمية عند $t = 50(s)$:

$$V_V(t = 50\ s) = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

حيث $\frac{dx}{dt}$ يمثل ميل المماس عند $t = 50\ (s)$، من البيان $x = f(t)$:

$$V_V(t = 50\ s) = \frac{1}{10^{-1}} \times \frac{(2 - 0.5) \times 10^{-3}}{50 - 0} = 3 \times 10^{-4}\ mol/s.l$$

الأستاذ: شنايت

التمرين 8:

نريد دراسة التحول التام والبطيء لتحلل غاز بنتا أكسيد ثنائي الأزوت N_2O_5 عند درجة حرارة مرتفعة والذي يتم وفق التفاعل التالي:

$$2N_2O_{5(g)} = 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

نعتبر كل الغازات في هذا التفاعل مثالية ونذكر بقانون الغاز المثالي $(P.V = n_G.R.T)$ حيث $n_G(mol)$ كمية مادة الغاز، $P(Pa)$ ضغطه، $V(m^3)$ حجمه، $T(°K)$ درجة حرارته، $R = 8,31\ SI$ ثابت الغاز المثالي. نضع غاز N_2O_5 في وعاء مغلق حجمه ثابت $V = 0,50\ L$ عند درجة حرارة ثابتة $T = 318°K$. بواسطة مقياس الضغط نتابع تطور الضغط P في الوعاء بمرور الزمن في اللحظة $t = 0$ نجد قيمة الضغط: $P_0 = 463,8\ hPa = 4,638 \times 10^4$

قياس النسبة P/P_0 بمرور الزمن أعطى النتائج التالية:

$t(s)$	0	10	20	40	60	80	100
P/P_0	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,385	2,422
$x(mol)$							

1- بين أن كمية المادة الابتدائية لغاز N_2O_5 هي: $n_0 = 8,8 \times 10^{-3}\ mol$

2- لمتابعة تطور هذا التفاعل، يجب تحديد العلاقة بين P/P_0 وتقدم التفاعل x

أ/ انشئ جدول تقدم التفاعل المدروس وعين قيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

ب/ من جدول تقدم التفاعل عبر عن كمية المادة الكلية للغازات n_G بدلالة n_0 و x.

ج/ بتطبيق قانون الغاز المثالي، استنتج العلاقة: $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$

3- انطلاقا من هذه العلاقة أكمل جدول القياسات بحساب قيم التقدم x ثمّ ارسم المنحنى $x = f(t)$.

أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل كيف تتغير هذه السرعة بمرور الزمن؟ علّل.

ب/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثمّ عين قيمته من البيان.

ج/ احسب النسبة P_{max}/P_0 حيث P_{max} قيمة الضغط في الوعاء عند بلوغ التقدم قيمته العظمي.

د/ تحقق من أن التفاعل لم ينتهي في اللحظة $t = 100s$

تصحيح التمرين 8:

1. نبين أن $n_0(N_2O_5) = 8.8 \times 10^{-3} mol$

$$P.V = n.R.T \quad \leftarrow \quad n_0(N_2O_5) = \frac{P_0 \times V}{RT}$$

$$n_0(N_2O_5) = \frac{4.638 \times 10^4 \times 10^{-3} \times 0.5}{8.31 \times 318} = 8.8 \times 10^{-3} mol$$

2. جدول التقدم:

المعادلة		$2N_2O_{5(g)}$	$=\ 4NO_{2(g)}$	$+\ O_{2(g)}$
الحالة الابتدائية	0	8.8×10^{-32}	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$8.8 \times 10^{-3} - 2x$	$4x$	x
الحالة النهائية	xf	$8.8 \times 10^{-3} - 2x_f$	$4x_f$	x_f

أ. تعيين x_{max}

$$8,8 \times 10^{-3} - 2x_{max} = 0$$

ومنه:

$$x_{max} = 4.4 \times 10^{-3}\ mol$$

Tél :0550-68-69-07

2-2- n_G بدلالة n_0 و x :

$$n_G = n(N_2O_5) + n(NO_2) + n(O_2)$$
$$n_G = 8.8 \times 10^{-3} - 2x + 4x + x = 8,8 \times 10^{-3} + 3x = n_0 + 3x$$

2-3-استنتاج العلاقة $\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$

$P_0.V = n_0.R.T$ ← $P_0 = \frac{n_0 \times RT}{V}$ ………①

$P_G.V = n_G.R.T$ ← $P_G = \frac{n_G \times RT}{V}$ ………②

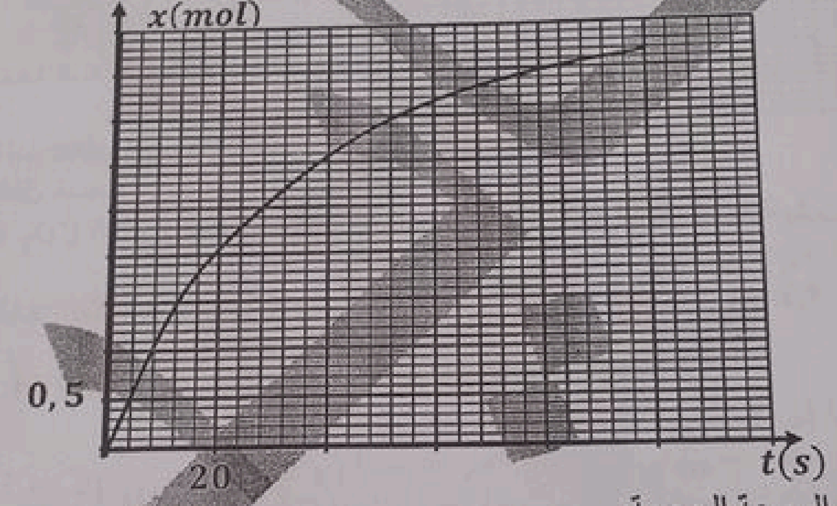
من ① و② نجد:

$$P/P_0 = \frac{n_G \times RT}{V} \times \frac{V}{n_0 \times RT} = \frac{n_G}{n_0} = \frac{n_G}{n_0} = \frac{n_0 + 3x}{n_0} = \frac{n_0}{n_0} + \frac{3x}{n_0}$$
$$P/P_0 = 1 + \frac{3x}{n_0}$$

3. ملأ الجدول:

t(s)	0	10	20	40	60	80	100
$x\ (mol) \times 10^{-3}$	0	1.28	2.06	3.07	3.66	3.98	4.17

- المنحنى:



أ. تعريف السرعة الحجمية:

هو مقدار تقدم التفاعل في 1 لتر خلال وحدة الزمن $V = \frac{1}{v} \times \frac{dx}{dt}$

حيث $\frac{dx}{dt}$ ميل المماس عند لحظة t من البيان $x=f(t)$

- تتناقص السرعة تدريجيا إلى أن تنعدم (من البيان) لأن السرعة مرتبطة بميل المماس الذي يتناقص تدريجيا.

ب. زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي (غير تام) الأعظمي (تام).

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = 2.2 \times 10^{-3}\, mol$$

بإسقاط القيمة على البيان نجد: $t_{1/2} = 24\ (s)$

ج. حساب $\frac{P_{max}}{P_0}$: لدينا : $\frac{3x}{n_0} = \frac{P}{P_0} - 1$

$$\frac{3x_{max}}{n_0} = \frac{P_{max}}{P_0} - 1 \Rightarrow \frac{P_{max}}{P_0} = \frac{3x_{max}}{n_0} + 1 = \frac{3 \times 4.4 \times 10^{-3}}{8.8 \times 10^{-3}} + 1 = 2.5$$

Tél :0550-68-69-07

د. التحقق أن التفاعل لم ينتهي عند $t = 100(s)$:

لدينا: التفاعل تام ومنه: $x_{max} = x_f$ $x_{max} = 4,4 \times 10^{-3}\ mol$

$x(100(s)) = 4.17 \times 10^{-3}\ mol$

و منه التفاعل لم ينتهي عند $t = 100(s)$ $x_{max} > x(100(s))$

التمرين 09:

في بالون حجمه يقارب $1L$ نسكب $V = 60\ ml$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه $C = 1,00\ mol.L^{-1}$ وندخل فيه بسرعة كتلة $m = 1,25g$ من هيدروجينوكربونات الصوديوم $NaHCO_{3(s)}$ نغلق بإحكام البالون بواسطة سدادة مزودة بأنبوب موصول إلى جهاز يمكنه التقاط الضغط التفاضلي للغاز المنطلق يتفاعل مع حمض الإيثانويك مع هيدروجينوكربونات الصوديوم وفق المعادلة:

$$CH_3COOH_{(aq)} + HCO^-_{(aq)} = CO_{2(g)} + CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

ندون ضغط غاز CO_2 الناتج في البالون بدلالة الزمن فنحصل على البيان المقابل:

$P(CO_2)Kpa$; 27,4 ; 100 ; $t(s)$

1- أ/ هل التحول بطيء أم سريع؟ علّل.

ب/ عين باستعمال البيان كمية المادة n_f من غاز CO_2 المنطلقة في نهاية التجربة علما أن التجربة تمت عند درجة حرارة قدرها $T = 298\ K°$ وحجم البالون $V = 1,35\ L$ (القانون العام للغازات: $PV = nRT$)

2- أ/ احسب كمية مادة المتفاعلات في الحالة الابتدائية؟

ب/ اعط جدول تقدم التفاعل واستنتج التقدم الأعظمي والمتفاعل المحد.

3- استنتج كمية مادة CO_2 النظيرة المتحررة في نهاية التجربة، قارنها مع القيمة المتعينة باستعمال البيان، ماذا تستنتج؟

4- احسب سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 100s$، كيف تتطور السرعة خلال هذا التفاعل؟

يعطى: $R = 8,31\ SI$ ، $M(NaHCO_3) = 84\ g/mol$ ، $1KPa = 1000Pa$

تصحيح التمرين 09:

$CH_3COOH \begin{cases} C = 1\ mol/l \\ V = 60\ ml \end{cases}$ $NaHCO_3 \begin{cases} m = 1.25\ g \\ M = 48g/mol \end{cases}$

1. أ/ التحول بطيء لأنه استغرق عدة دقائق:

ب/ تعيين $n_{f\ (CO2)}$:

$T = 298\ K$; $V = 1.35\ L$;

$P_{CO_2} \times V_{CO_2} = n_{CO_2} . R.T$

$$n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \times V_{CO_2}}{R \times T} = \frac{27.4 \times 10^3 \times 1.29 \times 10^{-3}}{8.31 \times 298} = 1.42 \times 10^{-2}\ mol$$

2. أ/ حساب قيمة مادة المتفاعلات الابتدائية:

$$n_0(CH_3COOH) = C.V = 1 \times 0.06 = 0.06\ mol$$

$$n_0(HCO_3^-) = \frac{m}{M} = \frac{1.25}{84} = 1.48 \times 10^{-2}\ mol$$

Tél :0550-68-69-07

ب/ إنشاء جدول التقدم:

المعادلة		$CH_3COOH(S)$	$+ HCO_3^-(aq)$	$= CO_{2(g)}$	$+ CH_3COO^-_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	6×10^{-2}	1.48×10^{-2}	0	0
انتقالية	x	$6 \times 10^{-2} - x$	$1.48 \times 10^{-2} - x$	x	x
نهائية	x_f	$6 \times 10^{-2} - x_f$	$1.48 \times 10^{-2} - x_f$	x_f	x_f

$$\begin{cases} 6 \times 10^{-2} - x_{max_1} = 0 \\ 1.48 \times 10^{-2} - x_{max_2} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{max_1} = 6 \times 10^{-2} \\ x_{max_2} = 1.48 \times 10^{-2} \end{cases}$$

$x_{max2} < x_{max1}$ منه المتفاعل المحد هو: (HCO_3^-) و $x_{max} = 1.48 \times 10^{-3} mol$

3. استنتاج كمية $n(CO2)$ النظرية النهائية:

$$n(CO2)_{max} = xmax \rightarrow n(CO2)_{max} = 1.48 \times 10^{-2} mol$$

من البيان لدينا: $n(CO_2)_f = 1.42 \times 10^{-2}$ mol

نستنتج أن التفاعل المدروس شبه تام حيث: $x_{max} \simeq x_f$ أي $n_{max} \simeq n_f$

4. حساب سرعة التفاعل عند $t = 100(s)$: $V(t = 100 (S)) = \frac{dx}{dt}$

لدينا: $P.V = n.R.T \Leftarrow x = n_{CO_2} = \frac{PV}{RT}$ منه: $\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{P_{CO_2} \times V_{CO_2}}{R \times T}$

حيث (T, R, V) ثوابت ومنه: $\frac{dx}{dt} = \frac{V}{RT}\frac{dP_{CO_2}}{dt}$

$$V(t = 100 (s)) = \frac{1.29 \times 10^{-3}}{8.31 \times 298} \times \frac{dP_{CO_2}}{dt}$$

حيث $\frac{dP_{CO_2}}{dt}$ يمثل ميل المماس للمنحنى $P_{CO_2} = f(t)$ عند $t = 100(S)$

$$V(t = 100 (s)) = \frac{1.29 \times 10^{-3}}{8.31 \times 298} \times \frac{(18 - 10) \times 10^3}{100 - 0}$$

$$V(t = 100 (s)) = 4.17 \times 10^{-5} mol/s$$

تتناقص السرعة تدريجيا إلى أن تنعدم

التعليل بيانيا: السرعة مرتبطة بميل المماس الذي تناقص تدريجيا إلى أن تنعدم

التعليل مجهريا: أثناء التفاعل تتناقص عدد التصادمات الفعالة نتيجة لتناقص تراكيز المتفاعلات أثناء تفاعلها وبالتالي اختفاؤها.

التمرين 10:

يتحول المركب CH_3OCH_3 ميثوكسي ميتان في الطور الغازي عند درجة $504°C$ إلى غاز الميثان CH_4 و الميثانال CH_2O وفق المعادلة التالية: $CH_3OCH_{3(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CH_2O_{(g)}$

لدراسة حركية هذا التفاعل ندخل في دورق حجم ثابت V كمية مادة (a) من المركب CH_3OCH_3 ونقيس عند درجة حرارة ثابتة الضغط P_t في الدورق خلال الزمن نحصل على جدول النتائج التالية:

$t(min)$	0	6	9	16	20,5	25	32,5	38	46	70	96	130	160
$P_t(KPa)$	32	36,2	38,6	41,6	44,6	46,1	48,4	49,9	52	56,8	58	59,6	60

بدلالة (a) وتقدم التفاعل $x(t)$.

1- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

2- عبر عن كمية المادة الكلية $n(t)$ للغازات المتواجدة في الدورق عند لحظة معينة t

3- أ/ بين أن التقدم الحجمي للتفاعل $\frac{x(t)}{v}$ يعطى بالعلاقة: $\frac{x(t)}{v} = \frac{P(t)-P_0}{RT}$ حيث T درجة الحرارة للمزيج المتفاعل، R ثابت الغازات $(R = 8,31\ J/mol.°K)$ ، P_0 الضغط الابتدائي.

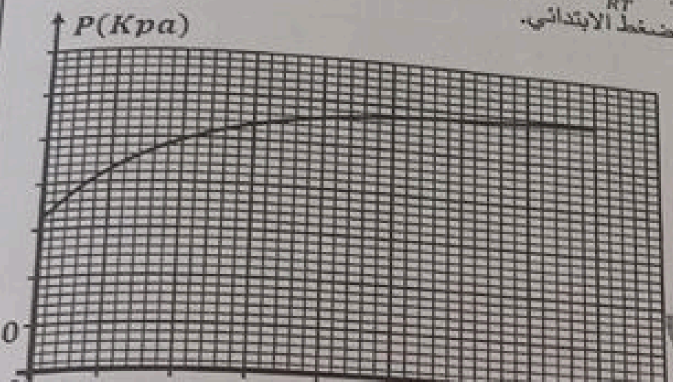
ب/ بين لماذا يجب تثبيت درجة الحرارة للمزيج المتفاعل.

ج/ عبر عدديا عن التقدم الحجمي للتفاعل $\frac{x(t)}{v}$ بدلالة $P(t)$ ثم استنتج التراكيز المولية الحجمية لمختلف الغازات المتواجدة في الخليط عند اللحظة $t = 25\ min$

4- يمثل المنحنى المقابل تغيرات $P(t)$.

أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل واحسب قيمتها عند اللحظة $t = 20min$

ب/ عرف زمن نصف التفاعل ثم احسب قيمته.



$n(CH_3OCH_3) = a$; $\theta = 504°C = 504 + 273 = 777\ K$

تصحيح التمرين 10:

1. إنشاء جدول التقدم:

المعادلة		$CH_3OCH_{3(g)}$ →	$CH_{4(g)}$ +	$CH_2O_{(g)}$
الحالة الابتدائية	$x = 0$	a	0	0
الحالة الانتقالية	x	a − x	x	x
الحالة النهائية	x_f	x_f	x_f	x_f

السهم " → " يدل أن التفاعل تام $x_f = x_{max}$

2. التعبير عن $n(t)$ بدلالة $x(t)$ و a:

لدينا
$$\begin{cases} n_{CH_3OCH_3} = a - x \\ n_{CH_4} = x \\ n_{CH2O} = x \end{cases}$$
ومنه $n(t) = (a - x) + x + x = a + x$

3. أ/ نبين أن : $\frac{x(t)}{V} = \frac{P(t)-P_0}{RT}$

لما $t = 0$:
$$P_0.V = n.R.T = a.R.T$$
$$P_0=\frac{aRT}{V} \ldots\ldots\ldots ①$$

في لحظة t:
$$P_t.V = (a + x).R.T \Rightarrow Pt = \frac{(a+x)RT}{V} \ldots\ldots\ldots ②$$

من ① و② نجد:
$$P_t - P_0 = \frac{(a + x)R.T}{V} - \frac{aRT}{V} = \frac{(a + x - a)R.T}{V} = \frac{x}{V} \times RT \Rightarrow \frac{x(t)}{V} = \frac{P(t) - P_0}{RT}$$

يصعب تتبع تفاعل بتغيرين أو أكثر (درجة الحرارة + الضغط) فيثبت درجة الحرارة حتى يبقى متغير واحد وهو الضغط.

Tél :0550-68-69-07

ب. التعبير العددي عن $\frac{x(t)}{V}$:

$$\frac{x(t)}{V}=\frac{P_t-P_0}{R.T}=\frac{P_t-32\times10^3}{8{,}31\times777}\Rightarrow\frac{x_{(t=25min)}}{V}=2{,}18\,mol/m^3=2{,}18\times10^{-3}\,mol/l$$

- التراكيز المولية الحجمية عند $t=25min$:

$$\begin{cases}[CH_3OCH_3]=\frac{n}{V}=\frac{a-x}{V}=\frac{a-(2.18)\times10^{-3}}{V}\quad\ldots\ldots(2)\\ [CH_4]=\frac{n}{V}=\frac{x}{V}=2.18\times10^{-3}\\ [CH_2O]=\frac{n}{V}=\frac{x}{V}=2.18\times10^{-3}\end{cases}$$

لدينا سابقا $P_0.V=a.R.T \leftarrow \frac{a}{V}=\frac{P_0}{R.T}$

بالتعويض في (2) فنجد:

$$[CH_3OCH_3]=\frac{P_0}{RT}-\frac{x}{V}=\frac{32\times10^3}{8.31\times777}-2.18$$

$$[CH_3OCH_3]=2{,}77\,mol/m^3=2{,}77\times10^{-3}\,mol/l$$

.4

أ. السرعة الحجمية للتفاعل: هو مقدار تغير تقدم التفاعل لـ 1 ل خلال وحدة الزمن.

$$V_V=\frac{1}{V}\times\frac{dx}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{x}{V}\right)\frac{d}{dt}\times\frac{P-P_0}{R.T}=\frac{1}{RT}\times\frac{d(P)}{dt}=\frac{1}{RT}\times\frac{d(P)}{dt}$$

حيث : $\frac{d(P)}{dt}$ تمثل ميل المماس لـ $P=f(t)$ عند $t=20\,min$ من البيان المعطى.

$$V_V(t=20s)=\frac{1}{8.31\times777}\times\frac{44-34}{20-0}=7{,}74\times10^{-5}mol/l.min$$

ب. زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي $x_{t_{\frac{1}{2}}}=\frac{x_f}{2}$

- قيمته: لدينا $\frac{x}{V}=\frac{P-P_0}{R.T}$ منه : $(P-P_0)=\frac{x}{V}\times RT$

$$P_{t_{1/2}}=\frac{x_{t_{1/2}}R.T}{V}+P_0$$

و لدينا : $x_{t_{1/2}}=\frac{x_{max}}{2}=\frac{a}{2}$

$$P_{t_{1/2}}=\frac{a.R.T}{2V}+P_0=\frac{a}{v}\times\frac{RT}{2}+P_0$$

لكن : $\frac{a}{V}=\frac{P_0}{RT}$ ...... من ①

نعوض: $P_{t_{1/2}}=\frac{P_0}{RT}\times\frac{RT}{2}+P_0$ فنجد: $P_{t_{1/2}}=\frac{P_0}{2}+P_0=\frac{3P_0}{2}$

$$P_{t_{1/2}}=\frac{3\times32\times10^3}{2}=48\times10^3\,pa$$

بإسقاط القيمة نجد: $t_{1/2}=24\,min$

تمارين المتابعة الزمنية عن طريق قياس الناقلية

التمرين 11: بكالوريا 2014 علوم الموضوع 2
وضعنا في بيشر حجما $V_0 = 250\ mL$ من مادة مطهرة تحتوي على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ بتركيز $c_0 = 2,0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ ثم أضفنا له عند درجة حرارة ثابتة، قطعة من معدن الزنك $Zn(s)$ كتلتها $m = 0,5g$.
التحول الكيميائي البطيء والتام الحادث بين ثنائي اليود والزنك ينمذج بتفاعل كيميائي معادلته:

$$Zn_{(s)} + I_{2(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)}$$

متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة مكنتنا من الحصول على جدول القياسات التالي:

$t(\times 10^2 s)$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma(S.m^{-1})$	0	0,18	0,26	0,38	0,45	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52
$x(mmol)$										

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية.
2- احسب كمية المادة الابتدائية للمفاعلين.
3- أنجز جدولا لتقدم التفاعل الحادث
4- أ/ اكتب عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج التفاعلي بدلالة التقدم x.
ب/أكمل الجدول السابق.
ج/ فسر مجهريا تطور السرعة الحجمية للتفاعل.
5- أ/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم عين قيمته.
ب/ جد قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين $t_1 = 400\ s$ و $t_2 = 1000s$.
ج/ فسر مجهريا تطور السرعة الحجمية للتفاعل.
يعطى: $M(Zn) = 65.4\ g.mol^{-1}$، $\lambda_{Zn^{2+}} = 10.56\ mS.m^2.mol^{-1}$، $\lambda_{I^-} = 7.70\ mS.m^2.mol^{-1}$.

تصحيح التمرين 11:

1-الشرح: لوجود شوارد موجبة وسالبة في النواتج
2-حساب كمية المادة الابتدائية: $n_i(I_2) = 5 \times 10^{-3} mol$ و $n_i(Zn) = 7,65 \times 10^{-3} mol$
3-جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$I^-_{(aq)}$ +	$Zn_{(s)}$ =	$2I^-_{(aq)}$ +	$Zn^{2+}_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	0	$n_i(I_2)$	$n_i(Zn)$	0	0
انتقالية	x	$n_i(I_2) - x$	$n_i(Zn) - x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$n_i(I_2) - x_f$	$n_i(Zn) - x_f$	$2x_f$	x_f

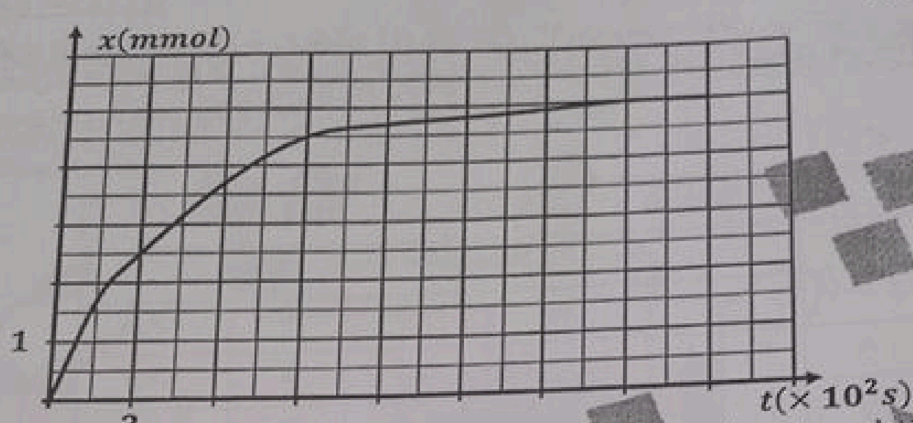
4-أ/ كتابة العبارة الحرفية: $\sigma = \lambda_{I^-}[I^-] + \lambda_{Zn^{2+}}[Zn^{2+}] \Leftarrow \sigma = (2\lambda_{I^-} + \lambda_{Zn^{2+}})\frac{x}{V_0}$

ب/ تكملة الجدول: $x = \frac{V_0}{(2\lambda_{I^-} + \lambda_{Zn^{2+}})}.\sigma = 9,63 \times 10^{-3}\sigma$

$t(\times 10^2 s)$	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16
$x(mmol)$	0	1,7	2,5	3,7	4,5	4,7	4,8	4,9	5,0	5,0

Tél :0550-68-69-07

ج/رسم المنحنى البياني $x(t)$:



5-أ- تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو المدة الزمنية اللازمة لوصول تقدم إلى نصف قيمته النهائية،

تعيين قيمته: $t_{1/2} = 200s$.

ب- إيجاد قيمة السرعة الحجمية في اللحظتين $t = 400s$ و $t = 1000s$:

$$V = \frac{1}{V_0}.\frac{dx}{dt}$$

$$V_{400} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{400} = \frac{1}{250 \times 10^{-3}}\left(\frac{3,7-2}{400-0}\right) = 1,7 \times 10^{-2} mmol.l^{-1}.s^{-1}$$

$$V_{1000} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{dx}{dt}\right)_{1000} = \frac{1}{250 \times 10^{-3}}\left(\frac{4,9-4,3}{1000-0}\right) = 2,4 \times 10^{-3} mmol.l^{-1}.s^{-1}$$

ج- التفسير المجهري لتطور السرعة الحجمية: أثناء التفاعل يتناقص تركيز المتفاعلات فتتناقص التصادمات الفعالة مما يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل.

التمرين 12:

نضع في بالونة $2g$ من كربونات الكالسيوم $CaCO_{3(s)}$ ومحلول حمض كلور الماء $\left(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\right)$ حجمه $V = 100mL$ وتركيزه $0,1\ mol.L^{-1}$، معادلة التفاعل المنمذج المدروس هي:

$$CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

نقوم بمتابعة هذا التحول الكيميائي بواسطة قياس الناقلية في كل لحظة.

1- ماهي الأفراد الكيميائية المسؤولة عن الناقلية؟ ما هو الفرد الخامل؟

2- نلاحظ تجريبيا تناقص في الناقلية النوعية للوسط التجريبي. علّل

3- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

4- احسب الناقلية النوعية σ_0 للمحلول عند اللحظة $t = 0$.

5- برهن أن الناقلية النوعية σ مرتبطة بالتقدم x بالعلاقة: $\sigma = 4,25 - 580x$

6- برهن أن : $x = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}.x_f$ و $\sigma_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_0 + \sigma_f}{2}$

$\lambda(Ca^{2+}) = 12,0\ mS.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda(Cl^-) = 7,5\ mS.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda(H_3O^+) = 35,0\ mS.m^2.mol^{-1}$

Tél :0550-68-69-07

تصحيح التمرين 12:

1/الأفراد الكيميائية المسؤولة عن الناقلية: H_3O^+, Cl^-, Ca^{2+} ، الفرد الخامل هو: Cl^-

2/تتناقص الناقلية النوعية للوسط التجريبي لأن شوارد H_3O^+ تختفي خلال التفاعل رغم تشكل شوارد Ca^{2+} ومنه نقارن بين $\lambda_{ca^{2+}}$ و $2\lambda_{H_3o^+}$ فنجد 12<70 أي $2\lambda_{H_3o^+} > \lambda_{ca^{2+}}$

3/إنشاء جدول التقدم:

المعادلة		$CaCO_3$ +	$2H_3O^+$ =	Ca^{2+} +	CO_2 +	$3H_2O$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x=0$	n_1	n_2	0	0	بوفرة
انتقالية	x	n_1-x	n_2-2x	x	x	بوفرة
نهائية	x_f	n_1-x_f	n_2-2x_f	x_f	x_f	بوفرة

$$n_2 = C.V = 0.1 \times 100 \times 10^{-3} = 0.01\ mol$$

4/ حساب الناقلية σ_0 عند t=0:

$$\sigma_0 = \lambda_{cl^-} \times [Cl^-] + \lambda_{H_3o^+} \times [H_3o^+]$$

$$\sigma_0 = (\lambda_{cl^-} + \lambda_{H_3o^+}) \times C = (7.5\times10^{-3} + 35\times10^{-3}) \times 0,1\times10^{+3} = 4,25\ s/m$$

5/لنبرهن أن $\sigma = 4.25 - 580x$:

$$\sigma = \lambda_{cl^-} \times [Cl^-] + \lambda_{H_3o^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{ca^{2+}} \times [Ca^{2+}]$$

$$\sigma = \lambda_{cl^-} \times C + \lambda_{H_3o^+} \times \left(\frac{C.V-2x}{V}\right) + \lambda_{ca^{2+}} \times \left(\frac{x}{V}\right)$$

$$\sigma = (\lambda_{cl^-} + \lambda_{H_3o^+}) \times C + (-2\lambda_{H_3o^+} + \lambda_{ca^{2+}}) \times \left(\frac{x}{V}\right)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V_T}(\lambda_{ca^{2+}} - 2\lambda_{H_3o^+}) = 4,25 - 580x$$

6/البرهان:

$$\begin{cases} \delta = \delta_0 - 580x \\ \delta_f = \delta_0 - 580x_f \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta - \delta_0 = -580x \\ \delta_f - \delta_0 = -580x_f \end{cases}$$

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_f - \delta} = \frac{x}{x_f}$$

$$x = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}.x_f$$

$$\begin{cases} \delta_{t_{1/2}} = \delta_0 - 580x_{t_{1/2}} \\ \delta_f = \delta_0 - 580x_f \end{cases}$$

$$x_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_{t_{1/2}} - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}.x_f$$

$$\frac{x_f}{2} = \frac{\sigma_{t_{1/2}} - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}.x_f$$

$$2 \times (\sigma_{t_{1/2}} - \sigma_0) = \sigma_f - \sigma_0$$

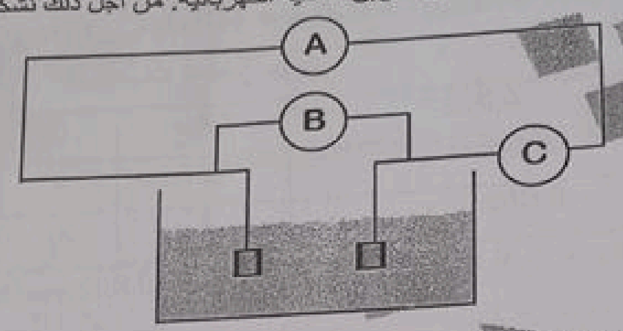
$$\sigma_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_0 + \sigma_f}{2}$$

Tél :0550-68-69-07

التمرين 13:

من أجل دراسة تطور التفاعل 2-كلور 2-ميثيل بروبان (نرمز له بـ $R-Cl$) في الماء نسكب في بيشر سعته $150\ mL$ يحتوي $80\ mL$ من خليط من ماء وخلون، حجما $V = 20mL$ من محلوله تركيزه $C_0 = 0,1\ mol/L$.

I. نتابع تطور التحول الكيميائي الحاصل عن طريق الناقلية الكهربائية. من أجل ذلك نشكل الدارة الكهربائية التالية:



1) اكتب معادلة التفاعل الحاصل ثمّ أذكر لماذا يمكن متابعة تطور التحول عن طريق الناقلية؟
2) اذكر ماذا تمثل الرموز A, B, C المشار إليها في الرسم؟
3) الهدف من هذا التركيب هو قياس ناقلية المحلول. اذكر كيف يمكن الحصول على ناقلية المحلول واستنتج عبارة ناقلية المحلول G بدلالة القياسات الممكنة.

II. بواسطة التجهيز السابق استطعنا رصد تطورات ناقلية المحلول مع مرور الزمن فكانت النتائج التالية:

$t(s)$	0	30	60	80	100	120	150	200
$\sigma(s/m)$	0	0,246	0,412	0,502	0,577	0,627	0,688	0,760

1- انجز جدول تقدم التفاعل.
2- أوجد عبارة التقدم اللحظي للتفاعل x بدلالة الناقلية النوعية σ للمزيج ثمّ أكمل الجدول المرفق:

$t(s)$	0	30	60	80	100	120	150	200
$x(mmol)$								

3- ارسم تغيرات التقدم x بدلالة الزمن.
4- عرف سرعة التفاعل ثمّ عين قيمتها عند اللحظة $t = 50s$ مع شرح الطريقة المتبعة في ذلك.
5- عين قيمة التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل ثمّ القيمة العظمى للناقلية النوعية σ_{max} للمزيج. هل التفاعل وصل إلى نهايته عند اللحظة $t = 200s$ ؟
6- عين زمن نصف التفاعل بعد تعريفه مع شرح الطريقة التي تسمح بالحصول عليه؟

يعطى: $\lambda(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3} s.m^2/mol$ ، $\lambda(Cl^-) = 7,6 \times 10^{-3} s.m^2/mol$

تصحيح التمرين 13:

$V_{\text{بيشر}} = 150\ mL$ $\qquad$ $V_{\text{كيتون+ماء}} = 80\ mL$

R-Cl $\begin{cases} V = 20\ ml \\ C = 0.1\ mol/l \end{cases}$

I. 1-معادلة التفاعل:

$$(CH_3)_3C-Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = (CH_3)_3C-OH_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأنه يحتوي على شوارد موجبة وأخرى سالبة في المزيج التفاعلي حيث تتغير كميات مادتها مع مرور الزمن.

2-الرموز:

A ← مولد كهربائي (GBF).
B ← فولطمتر.
C ← أمبيرمتر.

.II

1. إنشاء جدول التقدم:

المعادلة		$(CH_3)_3C-Cl_{(aq)}$	$+H_2O_{(l)}$	$=(CH_3)_3C-OH_{(aq)}$	$+H^+_{(aq)}$	$+Cl^-_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x=0$	0.002	بوفرة	0	0	0
انتقالية	x	$0.002-x$	بوفرة	x	x	x
نهائية	x_f	$0.002-x_f$	بوفرة	x_f	x_f	x_f

$$n_0=C.V=20\times10^{-3}\times0.1=0.002\,mol$$

2. إيجاد عبارة التقدم x بدلالة δ:

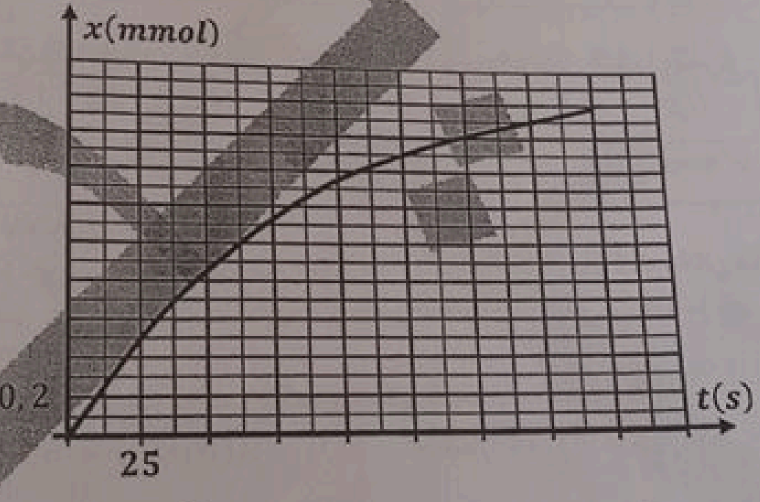
$$\delta=\lambda_{H_3O^+}\times[H_3O^+]+\lambda_{Cl^-}\times[Cl^-]=\lambda_{H_3O^+}\times\frac{x}{V}+\lambda_{Cl^-}\times\frac{x}{V}$$

$$\delta=\frac{x}{V}(35\times10^{-3}+7.6\times10^{-3})=426x\quad\Rightarrow\quad x=\frac{\delta}{426}$$

- الجدول:

$t(s)$	0	30	60	80	100	120	150	200
$x(mmol)$	0	0.58	0.97	1.18	1.35	1.47	1.61	1.78

3. البيان:



4. سرعة التفاعل : هي مقدار تغير تقدم التفاعل خلال وحدة زمن $v=\frac{dx}{dt}$

$V_{t=50\,s}=\frac{dx}{dt}$ حيث $\frac{dx}{dt}$ هي ميل المماس عند $t=50\,s$

$$V_{t=50\,s}=\frac{(0,84-0,2)\times10^{-3}}{50-0}=0,0128\times10^{-3}\,mol/s$$

5- تعيين x_{max} و δ_{max} : من جدول التقدم: $0.002-x_{max}=0$

$$x_{max}=0.002\,mol$$

$$\delta_{max}=426\times x_{max}=426\times0.002=0,852\,(s/m)$$

Tél :0550-68-69-07

عند $t = 200$ $\delta = 0.76\ (s/m)$

$$\delta_{t=200s} = x_{t=200s} \times 426 = 760 \times 10^{-3} = 0,76\ s/m$$

$\delta_{t=200(s)} < \delta_{max}$ التفاعل لا ينتهي عند $t = 200\ (s)$

5- زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي.

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{0.002}{2} = 0.001\ mol$$

بإسقاط القيمة على البيان نجد: $t_{1/2} = 70\ (s)$.

<u>التمرين 14:</u> بكالوريا 2015 رياضيات الموضوع 1

لدراسة حركية تطور التحول الكيميائي بين محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\left(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}\right)$ ومحلول حمض كلور الماء $\left(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}\right)$.

في اللحظة $t = 0$ نمزج حجما $V_1 = 480mL$ من محلول ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه $C_1 = 0.5\ mol/L$ مع حجم $V_2 = 20\ mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه $C_2 = 5,0\ mol/l$. ننمذج التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = S_{(s)} + SO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

1- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

2- حدد المتفاعل المحد.

3- إن متابعة التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية للمزيج التفاعلي مكنت من رسم بيان الشكل (1) والممثل لتغيرات الناقلية النوعية بدلالة الزمن $\sigma = f(t)$.

- علل دون حساب سبب تناقص الناقلية النوعية.

4- تعطى الناقلية النوعية للمزيج التفاعلي عند لحظة t بالعبارة $\sigma(t) = 20.6 - 170x$

أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب/ بين أن السرعة الحجمية للتفاعل تكتب بالشكل: $v_{vol} = -\frac{1}{170V} \times \frac{d\sigma(t)}{dt}$ حيث V حجم الوسط التفاعلي المعتبر ثابتا.

ج/ احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 0$

د/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم حدد قيمته بيانيا.

<u>تصحيح التمرين 14:</u>

1- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	$+ 2H_3O^+_{(aq)}$	$= S_{(s)}$	$+ SO_{2(g)}$	$+ 3H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x = 0$	n_1	n_2	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	بوفرة
نهائية	x_{max}	$n_1 - x_{max}$	$n_2 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}	بوفرة

2- تحديد المتفاعل المحد:

$$n_1 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n_1 = C_1 \times V_1 = 0,5 \times 0,480 = 0,24\ mol$$

Tél :0550-68-69-07

$$n_2 - 2x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n_2}{2} = \frac{C_2 \times V_2}{2} = \frac{5 \times 0,02}{2} = 0,05\ mol$$

$$x_{max} = 0,05\ mol$$

ومنه: المتفاعل المحد هو H_3O^+ و $x_{max} = 0,05\ mol$

3- تتناقص الناقلية بسبب اختفاء شوارد: $S_2O_3^{2-}$ ، H_3O^+.

4- أ/ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بدلالة الزمن في وحدة الحجوم.

وتعطى بالعلاقة: $V_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

ب/ البرهان:

$$V_{vol} = -\frac{1}{170V} \times \frac{d\sigma(t)}{dt} \Leftarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{170} \times \frac{d\sigma(t)}{dt} \Leftarrow x = \frac{20,6 - \sigma(t)}{170}$$

أو من العبارة: $\sigma(t) = 20,6 - 170x$ نجد: $\frac{d\sigma(t)}{dt} = -170\frac{dx}{dt}$ ومنه:

$$V_{vol} = -\frac{1}{170V} \times \frac{d\sigma(t)}{dt} \Leftarrow \frac{1}{V} \times \frac{d\sigma(t)}{dt} = -170 \times \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -170 . V_{vol}$$

ج/ قيمة السرعة الحجمية:

$$V_{vol} = -\frac{1}{170 \times 0,5 \times 10^{-3}} \times \frac{0 - 5 \times 4,12}{158,7 - 0} = 1,53\ mol.m^{-3}.s^{-1}$$

$$V_{vol} = 1,53 \times 10^{-3} mol.L^{-1}.s^{-1}$$

د/ تعريف زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ تقدم التفاعل نصف قيمته النهائية.

-قيمته: $\sigma(t_{1/2}) = 20,6 - 170 \times 0,025 = 16,35\ (S/m)$

ومن البيان نجد: $t_{1/2} = 48,3\ s$ (ملاحظة: تقبل القيم القريبة من هذه القيمة).

التمرين 15:

ندرس التحول التام لإماهة 2-كلور و 2-ميثيل بروبان ذي الرمز (A)، تكتب معادلة التفاعل كما يلي:

$$A + H_2O = B + H^+ + Cl^-$$

حيث B يمثل 2-ميثيل بروبان-2-ول، نضيف $n_0 = 9,2 \times 10^{-3} mol$ من A لمزيج يحتوي (ماء-إيثانول) حجمه $V = 50mL$. الماء متواجد بوفرة، نقيس الناقلية النوعية $\sigma(ms.m^{-1})$ للمحلول خلال الزمن، بعد مدة زمنية كبيرة تؤول الناقلية إلى القيمة $\sigma_f = 1400\ ms.m^{-1}$.

$t(s)$	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	17	20	24
$\sigma(ms.m^{-1})$	102	194	281	366	444	516	645	757	850	930	1026	1100	1170

1- لماذا يعتبر قياس الناقلية طريقة جيدة لمتابعة التفاعل خلال الزمن.

2- أ/ ارسم البيان $\sigma = f(t)$

ب/ أنجز جدول تقدم التفاعل.

ج/ عبر عن الناقلية النوعية σ بدلالة التقدم x والحجم V والنواقل المولية الشاردية.

3- أ/ حدد التقدم النهائي x_f.

ب/ عبر عن الناقلية σ_f عند نهاية التفاعل بدلالة n_0 ، V والنواقل المولية الشاردية

ج/ باستعمال السؤالين 2-ج و 3-أ، أوجد عبارة x في اللحظة t بدلالة σ و σ_f و n_0 ثمّ أوجد عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة σ، σ_f، V و n_0.

د/ اعتمادا على البيان احسب السرعة الحجمية الابتدائية للتفاعل.

هـ/ عبر عن الناقلية النوعية عند زمن نصف التفاعل بدلالة σ_f

-اعتمادا على البيان حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

Tél :0550-68-69-07

2-السرعة الحجمية: $V_{vol} = \frac{dx}{dt} \times \frac{1}{V} = \frac{1}{V}\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\delta}{\delta_f} \times n_0\right)\right]$

$V_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{n_0}{\delta_f} \times \frac{d\delta}{dt}$

$\frac{d\delta}{dt}$ يمثل ميل المماس /

د. حساب السرعة الحجمية: $V_{vol} = \frac{1}{50 \times 10^{-3}} \times \frac{9.2 \times 10^{-3}}{1400} \times \left(\frac{1200 - 0}{9 - 0}\right)$

ه. التعبير عن δ عند $t_{1/2}$ بدلالة δ_f: $\frac{\delta}{\delta_f} = \frac{x(t)}{n_0} \overset{\text{ومنه}}{\Rightarrow} \frac{\delta}{\delta_f} = \frac{x(t)}{x_f}$

$\delta = \frac{x(t)}{x_f} \times \delta_f \rightarrow \delta_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{x_f}{2}}{x_f} \times \delta_f \rightarrow \delta_{t_{1/2}} = \frac{\delta_f}{2}$

- تحديد $t_{1/2}$: $\delta_{t_{1/2}} = \frac{\delta_f}{2} = 700\ (ms/m)$ بإسقاط هذه القيمة نجد: $t_{1/2} = 9\ (s)$

التمرين 16:

لغرض المتابعة الزمنية للتحول الكيميائي المنمذج بالمعادلة:

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} = 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

عن طريق قياس الناقلية النوعية عند درجة حرارة $25°C$ نضع ببشر كتلة $m = 27\ mg$ من الألمنيوم $Al_{(s)}$ ونضيف إليه عند اللحظة $t = 0$ حجم $V = 20mL$ من محلول حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه المولي $C = 0,012\ mol/l$

ونتابع تغيرات الناقلية النوعية σ بدلالة الزمن t فحصل على البيان الموضح في الشكل 3.

1- مثل جدولا لتقدم التفاعل.

2- اكتب عبارة الناقلية النوعية σ للمزيج.

3- بين أن: $\sigma(t) = -1,01 \times 10^4 x + 0,511$

4- أوجد كمية المادة للفردين الكيميائيين: $Al^{3+}_{(aq)}$ ، $H_3O^+_{(aq)}$ عند اللحظة $t = 6\ min$

5- بين أن سرعة التفاعل في هذه الحالة تعطى بالعلاقة: $V(t) = \frac{1}{1,01 \times 10^4} \times \left|\frac{d\sigma(t)}{dt}\right|$

6- أوجد قيمة سرعة التفاعل عند اللحظة $t = 6min$

7- استنتج السرعة الحجمية لتشكل الفرد الكيميائي $Al^{3+}_{(aq)}$ عند اللحظة $t = 6\ min$.

تعطى عند درجة الحرارة $25°C$:

$\lambda(Al^{3+}) = 4 \times 10^{-3}\ s.m^2/mol$ ، $\lambda(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3} sm^2/mol$ ،
$\lambda(Cl^-) = 7,6 \times 10^{-3}\ sm^2/mol$ ، $M(Al) = 27\ g/mol$

$\sigma(S/m)$

0,1

0 6 $t(min)$

Tél :0550-68-69-07

تصحيح التمرين 16:

1. جدول التقدم:

الحالة	التقدم	$2Al_{(s)}$	$6H_3O^+_{(aq)}$	$2Al^{3+}_{(aq)}$	$3H_{2(g)}$	$6H_2O_{(l)}$
المعادلة		$2Al_{(s)} +$	$6H_3O^+_{(aq)} =$	$2Al^{3+}_{(aq)} +$	$3H_{2(g)}$	$+ 6H_2O_{(l)}$
		كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Al)$	$n_0(H_3O^+)$	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$	$n_0(H_3O^+) - 6x$	$2x$	$3x$	بوفرة
نهائية	x_f	$n_0(Al) - 2x_f$	$n_0(H_3O^+) - 6x_f$	$2x_f$	$3x_f$	بوفرة

$$n_0(Al) = \frac{m}{M} = 10^{-3}\ mol$$

$$n0(H_3O^+) = C.V = 20 \times 10^{-3} \times 0.012 = 0.24 \times 10^{-3}\ mol$$

$$\begin{cases} 0.24 \times 10^{-3} - 2x_f = 0 \\ 10^{-3} - 6x_f = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_{f_1} = 0.12 \times 10^{-3} mol \\ x_{f_2} = 0.16 \times 10^{-3} mol \end{cases}$$

$$x_f = 0.12 \times 10^{-3} mol \quad \Leftarrow \quad x_{f_2} < x_{f_1}$$

2. كتابة عبارة $\delta(t)$: $\delta(t) = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{Al^{3+}}[Al^{3+}] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$

3. نبين العبارة المطلوبة:

$$\delta(t) = \lambda_{H_3O^+} \times \left(\frac{n_{0(H_3O^+)} - 6x}{V}\right) + \lambda_{Al^{3+}}\left(\frac{2x}{V}\right) + \lambda_{Cl^-}\left(\frac{n_{0(H_3O^+)}}{V}\right)$$

$$\delta(t) = \left[\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}\right) \times \left(\frac{n_{0(H_3O^+)}}{V}\right)\right] + \left[\lambda_{Al^{3+}}\left(\frac{2x}{V}\right) - \lambda_{H_3O^+}\left(\frac{6x}{V}\right)\right]$$

$$\delta(t) = 0.511 - 10100x = 0.511 - 1{,}01 \times 10^4 x$$

4. إيجاد كمية مادة Al^{3+} و H_3O^+ عند $t = 6\ min$:

عند $t = 6\ min$: $\delta = 0{,}3\ m/s$

$$\delta = 0.511 - 1.01 \times 10^4 x$$

$$x_{t=6min} = \frac{0{,}0511 - \delta}{1{,}01 \times 10^4} = \frac{0{,}0511 - 0{,}3}{1{,}01 \times 10^4} = 2{,}08 \times 10^{-5}\ mol$$

$$n_{H_3O^+} = n_{0(H_3O^+)} - 6x = 11{,}52 \times 10^{-5}\ mol$$

$$n_{Al^{3+}} = 2x = 4.16 \times 10^{-5} mol$$

5. نبين عبارة السرعة:

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{(0.511 - \delta)}{1.01 \times 10^4} = \frac{1}{1.01 \times 10^4}\frac{d(\delta)}{dt} = \frac{1}{1.01 \times 10^4}\left|\frac{d(\delta)}{dt}\right|$$

6. إيجاد $V_t = 6min$

$$V = \frac{1}{1.01 \times 10^4}\left|\frac{d(\delta)}{dt}\right| = 9.9 \times 10^{-5} \times \left|\frac{0.3 - 0.45}{6 - 0}\right| = 2{,}47 \times 10^{-6}\ mol/min$$

7. من جدول التقدم:

$$\frac{1}{v} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{dn_{Al^{3+}}}{dt} \times \frac{1}{v} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{v} \times \frac{dn_{Al^{3+}}}{dt} = 2 \times \frac{dx}{dt} \times \frac{1}{v}$$

$$V_{vol} = \frac{1}{v} \times 2\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=6min} = 2{,}4 \times 10^{-4}\ mol/l.min$$

Tél :0550-68-69-07

التمرين 17:

تصبن استر هو تفاعل الاستر $R-COO-R'$ مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)}+OH^-_{(aq)})$،

نمزج في اللحظة $t=0$ كمية $n_1 = 1\ mmol$ من هيدروكسيد الصوديوم مع كمية زائدة من الاستر.

المعادلة المنمذجة للتحول الكيميائي هي:

$$CH_3-COO-C_2H_{5(aq)}+OH^- = CH_3-COO^-_{(aq)}+C_2H_5-OH_{(aq)}$$

1- بين كيف يمكن متابعة هذا التطور بواسطة قياس الناقلية.

2- نضع في الجدول التالي قيم ناقلية المزيج في لحظات مختلفة:

$t(min)$	0	5	9	13	20	27	نهاية التطور
$G(ms)$	2,5	2,10	1,92	1,78	1,60	1,48	0,91
$x(mmol)$							

أ/ عبر عن الناقلية G بدلالة ثابت خلية القياس K وتراكيز الشوارد المتواجدة في المزيج التفاعلي.

ب/ باستعمال قيمة الناقلية عند اللحظة $t=0$، احسب النسبة $\frac{K}{V}$ مبينا وحدتها، V هو حجم المزيج التفاعلي.

ج/ أنشئ جدول لتقدم هذا التفاعل ثم تأكد من قيمة الناقلية النوعية في نهاية التحول.

3- نرمز لـ $G(t)$ الناقلية في اللحظة $t=0$، تأكد أ عبارة التقدم x في كل لحظة بدلالة $G(t)$ هي:

$x = 1,57\times10^{-3} - 0,63.G(t)$، باستعمال هذه العلاقة املأ السطر الثالث من الجدول

4- مثل البيان $x=f(t)$ واستنتج منه زمن نصف التفاعل.

يعطى $\lambda_{OH^-} = 20,0\ ms.m^2/mol$ ، $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1\ ms.m^2/mol$ ، $\lambda_{Na^+} = 5,0\ ms.m^2/mol$.

تصحيح التمرين 17:

1. يمكن متابعة التطور بواسطة قياس الناقلية لوجود شوارد موجبة وسالبة في الوسط التفاعلي.
2.

أ. التعبير عن G بدلالة K والتراكيز: $G = K\times\sigma$

$$G = K\times(\lambda_{Na^+}\times[Na^+]+\lambda_{HO^-}\times[HO^-]+\lambda_{B^-}\times[B^-])$$

نضع: $B^- = CH_3COO^-$

ب. حساب $\frac{K}{V}$: $G_0 = K(\lambda_{Na^+}+\lambda_{HO^-})\times\frac{n}{V} \Rightarrow \frac{K}{V} = \frac{G_0}{\lambda_{Na^+}+\lambda_{HO^-}} = 100\ m^{-2}$

ج. جدول التقدم:

المعادلة		$CH_3-COO-C_2H_{5(aq)}$	$+OH^-$	$= CH_3-COO^-_{(aq)}$	$+C_2H_5-OH_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x=0$	بوفرة	n_1	0	0
انتقالية	x	بوفرة	n_1-x	x	x
نهائية	x_f	بوفرة	n_1-x_f	x_f	x_f

$$x_f = n_1 = 10^{-3}\ mol$$

$$G_f = K\times(\lambda_{CH_3COO^-}+\lambda_{Na^+})\times\frac{n_1}{V} = 0.91\ ms$$

Tél :0550-68-69-07

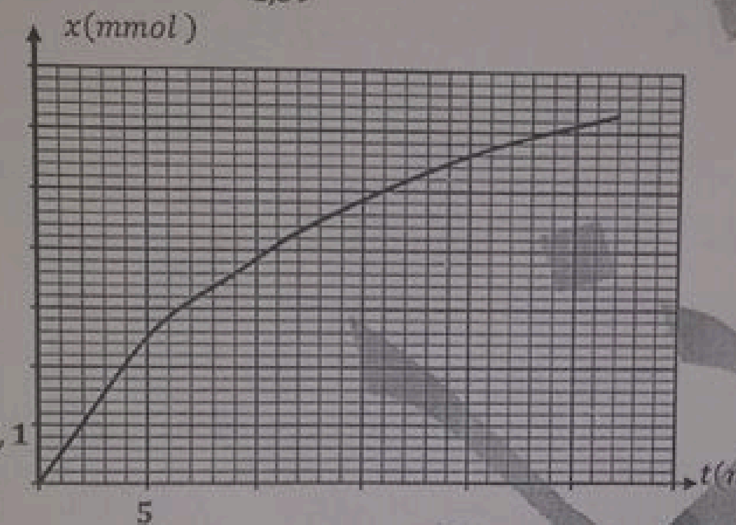
3. إيجاد عبارة x :

$$G(t) = K \times \left[\left(\lambda_{OH^-} \times \frac{n_1 - x}{V}\right) + \lambda_{Na^+} \times \left(\frac{n_1}{V}\right) + \lambda_{B^-} \times \left(\frac{x}{V}\right)\right]$$

$$G(t) = \frac{K}{V}[(\lambda_{OH^-} + \lambda_{Na^+}) \times n_1 + (\lambda_{OH^-} + \lambda_{B^-}).x] = 2,5 \times 10^{-3} - 1.59x$$

$$x = \frac{2.5 \times 10^{-3} - G(t)}{1,59} \Rightarrow x\,(mol) = 1.57 \times 10^{-3} - 0.63G(t)$$

4. رسم البيان واستنتاج $t_{1/2}$:



$t(min)$	0	5	9	13	20	27	نهاية التطور
$x(mmol)$	0	0.25	0.36	0.45	0.56	0.63	$\simeq 1$

$$\frac{x_f}{2} = \frac{0.91}{2} = 0,455\ mmol \Rightarrow x\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = 0,455\ mmol$$

بالإسقاط نجد: $t_{1/2} = 13\ min$

التمرين 18:

نريد اصطناع إيثانوات الصوديوم في المخبر انطلاقا من تفاعل إيثانوات الإيثيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، عند درجة حرارة المحيط، هذا التحول تام وينمذج بتفاعل كيميائي معادلته كما يلي:

$$Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} + C_4H_8O_{2(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(l)} + CH_3CO^-_{2\,(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

معطيات:

- الناقلية المولية الشاردية عند $20°C$ لبعض الشوارد:

الشاردة	Na^+	HO^-	$CH_3CO_2^-$
$\lambda(S.m^2.mol^{-1})$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-3}$

- الكتلة المولية لإيثانوات الإيثيل: $M = 88\ g.mol^{-1}$.
- الكتلة الحجمية لإيثانوات الإيثيل: $\rho = 0,90\ g.mL^{-1}$.

1- نضع في بيشر حجما $V_0 = 200\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_0 = 10^{-3} mol.L^{-1}$ ونشغل المخلاط المغناطيسي، في اللحظة $t = 0$ نضيف حجما $V_1 = 1,0\ mL$ من إيثانوات الإيثيل، ثم نغمر في المزيج خلية قياس الناقلية لمتابعة قيمة الناقلية النوعية σ للمزيج بمرور الزمن. درجة حرارة الوسط التفاعلي تبقى ثابتة عند $20°C$.

أ/ احسب كميات المادة الابتدائية في المزيج لكل من هيدروكسيد الصوديوم وإيثانوات الإيثيل.

ب/ أنشئ جدول تقدم التفاعل، وحدد المتفاعل المحد.

2- نهمل الحجم V_1، ونعتبر حجم المزيج $V = V_0$:

أ/ اكتب عبارة الناقلية النوعية للمزيج σ بدلالة $[x_i]$ و λ_i، حيث $[x_i]$ يمثل تركيز النوع الشاردي في المحلول، و λ_i الناقلية النوعية المولية الشاردية لهذا النوع.

ب/ بين أن عبارة الناقلية النوعية للمزيج في اللحظة $t = 0$ هي: $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}).C_0$.

ج/ بين أن عبارة σ للمزيج في أي لحظة t بدلالة تقدم التفاعل x هي: $\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V}(\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$

3- متابعة الناقلية النوعية σ للمزيج سمحت بالحصول على جدول القياسات التالي:

$t(min)$	0	2	4	6	8	10	12	14
$\sigma(mS.m^{-1})$	25	15,8	11,9	10,3	9,5	9,2	9,1	9,1
$x(mmol)$	0	0,114	0,165	0,184	0,192	0,196	0,200	0,200

أ/ لماذا تتناقص الناقلية النوعية للمحلول أثناء هذا التحول الكيميائي؟

ب/ ارسم المنحنى $x = f(t)$.

ج/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل، كيف تتغير هذه السرعة بمرور الزمن؟ برر إجابتك.

د/ هل يمكن اعتبار التفاعل قد انتهى في اللحظة $t = 14\ min$ ؟ علل.

ه/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وحدد قيمته.

و/ نعيد نفس التجربة في حمام مائي عند $40°C$ هل قيمة $t_{1/2}$ تزداد، تتناقص، أم تبقى كما هي؟ برر إجابتك.

تصحيح التمرين 18:

1- حساب كميات المادة الابتدائية:

$$n_0(OH^-) = C_0.V_0 = 10^{-3} \times 0,2 = 2 \times 10^{-4} mol$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad / \quad m = \rho.V = 0,9g$$

$$n_0(C_4H_8O_2) = \frac{m}{M} = \frac{0,9}{88} = 0,01\ mol$$

2- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$C_4H_8O_2 + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CO_2^-$			
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	0	0,01	2×10^{-4}	0	0
انتقالية	x	$0,01 - x$	$2 \times 10^{-4} - x$	x	x
نهائية	x_f	$0,01 - x_f$	$2 \times 10^{-4} - x_f$	x_f	x_f

-تحديد المتفاعل المحد: نفرض أن: $C_4H_8O_2$ هو المتفاعل المحد فنجد: $x_{max} = 0,01\ mol$.

نفرض أن: OH^- هو المتفاعل المحد فنجد: $x_{max} = 2 \times 10^{-4}\ mol$.

بما أن: $2 \times 10^{-4} < 0,01$ فإن المتفاعل المحد هو: OH^-.

حيث: $x_{max} = 2 \times 10^{-4} mol$.

II / عبارة الناقلية النوعية للمزيج σ بدلالة $[xi]$ و λ_i:

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{OH^-} \times [OH^-] + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times [CH_3CO_2^-]$$

1- عبارة الناقلية النوعية للمزيج في اللحظة $t = 0$: عند $t = 0$ يكون $CH_3CO_2^-$ لم يتشكل بعد:

$$\sigma_0 = \lambda_{Na^+} \times [Na^+]_0 + \lambda_{OH^-} \times [OH^-]_0$$

$$\sigma_0 = \lambda_{Na^+} \times C_0 + \lambda_{OH^-} \times C_0 = C_0 \times (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$$

Tél :0550-68-69-07

2- عبارة σ المزيج في لحظة t:

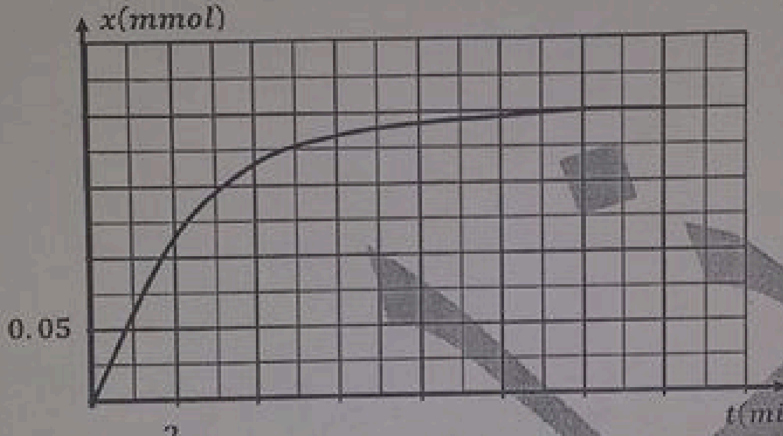
$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times [Na^+] + \lambda_{OH^-} \times [OH^-] + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times [CH_3CO_2^-]$$

$$\sigma = \lambda_{Na^+} \times C_0 + \lambda_{OH^-} \times \left(\frac{n_0 - x}{V}\right) + \lambda_{CH_3CO_2^-} \times \left(\frac{x}{V}\right)$$

$$\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) \times C_0 + \frac{x}{V}\left(-\lambda_{OH^-} + \lambda_{CH_3CO_2^-}\right) = \sigma_0 + \frac{x}{V}\left(-\lambda_{OH^-} + \lambda_{CH_3CO_2^-}\right)$$

-تتناقص الناقلية النوعية للمحلول أثناء هذا التحول الكيميائي بسبب اختفاء شوارد OH^- ذات الناقلية النوعية المولية الشاردية الكبيرة وتشكل CH_3COO^- ذات الناقلية النوعية المولية الشاردية الصغيرة نسبيا.$\left(\lambda_{OH^-} > \lambda_{CH_3CO_2^-}\right)$

ب/ رسم المنحنى:



ج/ تعريف السرعة الحجمية للتفاعل: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في وحدة الحجم يعطى: $V_{vol} = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$

-تتناقص السرعة الحجمية تدريجيا مع مرور الزمن إلى أن تنعدم بسبب تناقص عدد الأفراد الكيميائية وبالتالي التصادمات الفعالة ما يؤدي إلى تناقص في السرعة.

د/ نعم يمكن اعتبار أن التفاعل قد انتهى في اللحظة $t = 14\ min$ لأن $(x_{(t=14min)} = x_{max})$

هـ/ تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي

$x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2} = \frac{2\times10^{-4}}{2} = 10^{-4}mol$ بالإسقاط على البيان نجد: $t_{1/2} = 2\ min$.

و/ عندما نعيد التجربة في حمام مائي عند $40°C$ يبلغ التفاعل حده في مدة أقل (تزداد سرعة التفاعل) أي تزداد تواتر الاصطدامات الفعالة وبالتالي ينقص زمن نصف التفاعل لأن درجة الحرارة عامل حركي.

التمرين 19:

تفاعل أكسدة وإرجاع بين شوارد بيروكسوديكبريتات $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ و شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ في محلول مائي.

المعطيات: الثنائيات مرجع/مؤكسد: $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ ، $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$.

ندخل في كأس، حجما $V_1 = 40\ mL$ لمحلول مائي من بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $\left(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}\right)$ ذي التركيز المولي $C_1 = 1,0 \times 0^{-1}\ mol/L$. في اللحظة $t = 0$ نضيف حجما $V_2 = 60\ mL$ من محلول ليود البوتاسيوم $\left(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}\right)$ ذي التركيز المولي $C_2 = 1,5 \times 10^{-1}\ mol/L$. بواسطة جهاز قياس الناقلية مرتبط بنظام لرصد المعطيات والذي يمكن من تتبع تطور ناقلية المحلول خلال الزمن.

المنحنى المحصل عليه هو كالتالي:

1- اكتب المعادلتين النصفيتين الداخلتين في التفاعل.

2- اكتب معادلة التفاعل أكسدة-إرجاع للتفاعل الكيميائي الحادث.

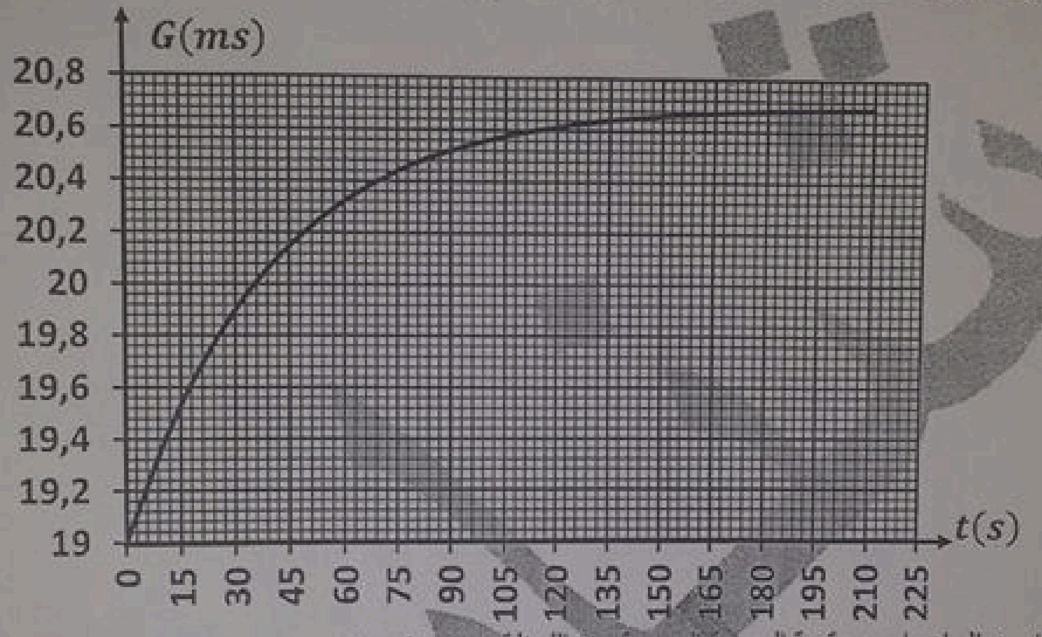
Tél :0550-68-69-07

3- أنجز جدول تقدم التفاعل ثمّ اكتب عبارة تراكيز مختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المزيج بدلالة التقدم x والحجم V للمزيج

4- بين أن العلاقة بين الناقلية G والتقدم x للتفاعل يكتب على الشكل:

$G = \frac{1}{V}(A + Bx)$ حيث أن V هو الحجم الكلي للمحلول، و A, B ثابتان يطلب تعيين عبارتهما.

5- أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة التقدم x، واستنتج تعبيرها بدلالة الناقلية G.



ب/ من البيان، احسب قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة $t = 1\ min$.

ج/ حدد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل.

د/ باستغلال نتيجة السؤال السابق، حدد من البيان اللحظة التي يمكن عندها اعتبار التفاعل منتهيا.

تعطى: $A = 1,9\ mS.l$ و $B = 42\ mS.l.mol^{-1}$

تصحيح التمرين 19:

1- المعادلتين النصفيتين: $2I^- = I_2 + 2e^-$; $S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$

2- معادلة التفاعل الإجمالية: $2I^- + S_2O_8^{2-} = 2SO_4^{2-} + I_2$

3- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2I^-_{(aq)}$ =	$2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ +	$I_{2(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	$C_1.V_1 = 4\times10^{-3}$	$C_2.V_2 = 9\times10^{-3}$	0	0
انتقالية	x	$4\times10^{-3} - x$	$9\times10^{-3} - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$4\times10^{-3} - x_f$	$9\times10^{-3} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

عبارة التراكيز بدلالة x و V:

$$[S_2O_8^{2-}] = \frac{4\times10^{-3} - x}{V} \quad ; \quad [SO_4^{2-}] = \frac{2x}{V}$$

$$[I^-] = \frac{9\times10^{-3} - 2x}{V} \quad ; \quad [I_2] = \frac{x}{V}$$

$$[K^+] = \frac{2\times C_1.V_1 + C_2.V_2}{V} = \frac{1,3\times10^{-2}}{V}$$

Tél :0550-68-69-07

4- بيان عبارة G: نعلم أن:

$$G = \sigma K = \left(\lambda_{S_2O_8^{2-}} \times [S_2O_8^{2-}] + \lambda_{SO_4^{2-}} \times [SO_4^{2-}] + \lambda_{I^-} \times [I^-] + \lambda_{K^+} \times [K^+]\right) \times K$$

$$G = \frac{K}{V}\left((4 \times 10^{-3} - x).\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 2x.\lambda_{SO_4^{2-}} + (9 \times 10^{-3} - 2x).\lambda_{I^-} + (1,3 \times 10^{-3}).\lambda_{K^+}\right)$$

$$G = \frac{1}{V}\left(K(4 \times 10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \times 10^{-3}\lambda_{I^-} + 1,3 \times 10^{-3}\lambda_{K^+}) + (2\lambda_{SO_4^{2-}} - 2\lambda_{I^-} - \lambda_{SO_4^{2-}}).Kx\right)$$

$$A = K\left(4 \times 10^{-3}\lambda_{S_2O_8^{2-}} + 9 \times 10^{-3}\lambda_{I^-} + 1,3 \times 10^{-3}\lambda_{K^+}\right)$$

$$B = \left(2\lambda_{SO_4^{2-}} - 2\lambda_{I^-} - \lambda_{SO_4^{2-}}\right)K$$

5- أ/ تعريف السرعة الحجمية: هي مشتق كمية المادة المتشكلة بالنسبة للزمن مضروب في مقلوب الحجم يعطى بالعلاقة: $V_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

استنتاج العبارة: لدينا: $G = \frac{1}{V}(Ax + B)$

باشتقاق الطرفين: $\frac{dG}{dt} = \frac{B}{V} \times \frac{dx}{dt} \Rightarrow V_{vol} = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{B} \times \frac{dG}{dt}$

ب/ حساب السرعة الحجمية $t = 1s$: $V_{vol} = \frac{1}{42 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{20,2 - 19,55}{1 - 0}\right) \times 10^{-3} = 0,015\ mol/l.min$

ج/ حساب x_{max}: من جدول التقدم لدينا: $\begin{cases} x_{max} = 4 \times 10^{-3} mol \\ x_{max} = 9 \times 10^{-3} mol \end{cases}$ منه: $x_{max} = 4 \times 10^{-3} mol$

د/ لدينا: $x_{max} = 4 \times 10^{-3} mol$ ونعلم أن: $G = \frac{1}{0,1}(1,9 \times 10^{-3} + 42 \times 10^{-3} x_{max}) = 20,68\ ms$

بالإسقاط بيانيا نجد: $t = 195\ s$ وفي اللحظة يمكن اعتبار التفاعل منتهي.

Tél :0550-68-69-07

تمارين المتابعة الزمنية عن طريق المعايرة

التمرين 20: بكالوريا 2009 علوم الموضوع 1

ينمذج التحول الكيميائي الذي يحدث بين شوارد البيروكسوديكبريتات $(S_2O_8^{2-})$ وشوارد اليود (I^-) في الوسط المائي بتفاعل تام معادلته: $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)}$

I. لدراسة تطور هذا التفاعل في درجة حرارة ثابتة $(\theta = 35°C)$ بدلالة الزمن، نمزج في اللحظة $(t = 0)$ حجما $V_1 = 100mL$ من محلول مائي لبيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ تركيزه المولي $c_1 = 4.0 \times 10^{-2} mol/L$ مع حجم $V_2 = 100mL$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+ + I^-)$ تركيزه المولي $c_2 = 8.0 \times 10^{-2} mol/L$ فنحصل على مزيج حجمه $V_T = 200mL$.

أ/ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الحاصل.

ب/ اكتب عبارة التركيز المولي $[S_2O_8^{2-}]$ لشوارد البيروكسوديكبريتات في المزيج خلال التفاعل بدلالة: C_1، V_1، V_2، $[I_2]$ التركيز المولي لثنائي اليود (I_2) في المزيج.

ج/ احسب قيمة $[S_2O_8^{2-}]$ التركيز المولي لشوارد البيروكسوديكبريتات في اللحظة $(t = 0)$ لحظة انطلاق التفاعل بين شوارد $(S_2O_8^{2-})$ وشوارد (I^-).

II. لمتابعة التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل بدلالة الزمن. نأخذ في أزمنة مختلفة $t_1, t_2, t_3, \dots, t_i$ عينات من المزيج حجم كل عينة $V_0 = 10mL$ ونبردها مباشرة بالماء البارد والجليد وبعدها نعاير ثنائي اليود المتشكل خلال المدة t_i بواسطة محلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ تركيزه المولي $C' = 1.5 \times 10^{-2} mol/L$ وفي كل مرة تسجل V' حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لاختفاء ثنائي اليود فنحصل على جدول القياسات التالي:

$t(min)$	0	5	10	15	20	30	45	60
$V'(mL)$	0	4.0	6.7	8.7	10.4	13.1	15.3	16.7
$[I_2](mmol/L)$								

أ/ لماذا تبرد العينات مباشرة بعد فصلها عن المزيج؟

ب/ في تفاعل المعايرة تتدخل الثنائيتان: $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ و $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$

اكتب المعادلة الاجمالية لتفاعل الأكسدة-إرجاع الحاصل بين الثنائيتين.

ج/ بين مستعينا بجدول تقدم التفاعل المعايرة أن التركيز المولي لثنائي اليود في العينة عند نقطة التكافؤ يعطى بالعلاقة: $[I_2] = \frac{1}{2} \times \frac{C' \times V'}{V_0}$

د/ أكمل جدول القياسات.

ه/ ارسم على ورقة ميليمترية البيان $[I_2] = f(t)$.

و/ احسب بيانيا السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $(t = 20\ min)$.

تصحيح التمرين 20:

1- أ-جدول التقدم:

المعادلة		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2I^-_{(aq)}$ =	$2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ +	$I_{2(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	4×10^{-3}	8×10^{-3}	0	0
انتقالية	x	$4 \times 10^{-3} - x$	$8 \times 10^{-3} - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$4 \times 10^{-3} - x_f$	$8 \times 10^{-3} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

Tél :0550-68-69-07

ب/ عبارة التركيز المولي اللحظي $[S_2O_8^{2-}]_t$: من جدول التقدم الحالة الانتقالية نجد أن كمية مادة شوارد بيروكسوديكبريتات المتبقية في المزيج هي: $n_{(S_2O_8^{2-})} = C_1 \times V_1 - x$، ومنه التركيز المولي لهذه الشوارد في المزيج الذي حجمه $V_T = V_1 + V_2$: $\frac{n_{(S_2O_8^{2-})}}{V_T} = \frac{C_1.V_1}{V_T} - \frac{x}{V}$ وحيث أن: $n_{(I_2)} = x$ فإن: $[S_2O_8^{2-}]_t = \frac{C_1 \times V_1}{V_1+V_2} - [I_2]_t$.

ج/ قيمة التركيز المولي $[S_2O_8^{2-}]_t$ في اللحظة $t = 0$

بما أن تركيز ثنائي اليود في اللحظة $t = 0$ معدوما فإن $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{C_1 \times V_1}{V_1+V_2}$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{4 \times 10^{-2} mol/l \ \times 0,1\,L}{0,2\,L} = 2 \times 10^{-2} mol/l$$

2-أ/ تبرد العينات مباشرة بعد أخذها من المزيج لإبطاء التفاعل والمحافظة على تركيب العينة على ما هو عليه لحظة فصلها عن المزيج.

ب/ المعادلة الإجمالية لتفاعل المعايرة:

$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$	المعادلة النصفية الأولى
$I_2 + 2e = 2I^-$	المعادلة النصفية الثانية
$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$	المعادلة الإجمالية

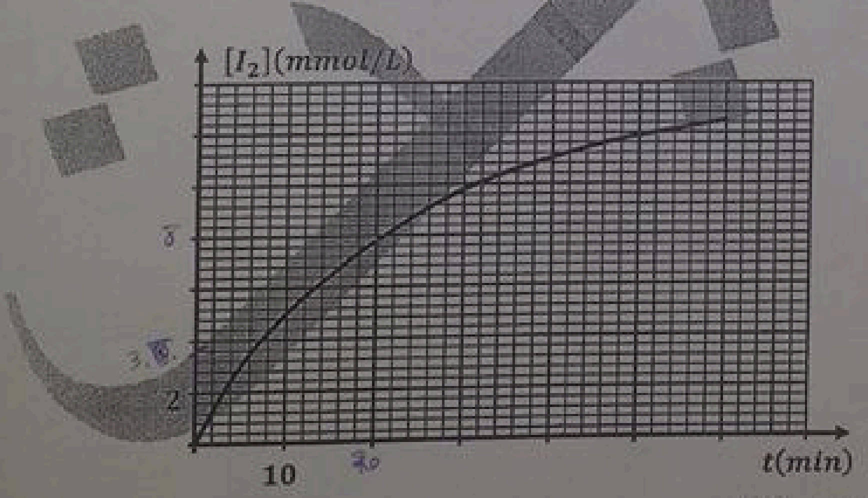
ج/ عبارة التركيز المولي لثنائي اليود بدلالة C', V', V_0.

عند التكافؤ: $\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = x = n(I_2)$, $n(I_2) - x = 0$, $n(S_2O_3^{2-}) - 2x = 0$ ومنه: $[I_2]_t = \frac{1}{2} \times \frac{C'.V'}{V_0}$.

د/ إتمام جدول القياسات:

T(min)	0	5	10	15	20	30	45	60
V' (mL)	0	4.0	6.7	8.7	10.4	13.1	15.3	16.7
$[I_2](mmol/l)$	0	3.0	5.0	6.5	7.8	9.8	11.5	12.5

هـ/ رسم البيان $[I_2] = f(t)$



و/حساب السرعة الحجمية:

$V_{(t=20min)} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} \simeq 2,4 \times 10^{-4} mol.min^{-1}.L^{-1}$.

Tél :0550-68-69-07

التمرين 21: بكالوريا 2010 رياضيات الموضوع 1

نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 200mL$ من محلول مائي لبيروكسودي كبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 4.00 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 200mL$ من محلول مائي ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 4.0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$.

I. إذا علمت أن الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في التحول الكيميائي الحاصل هما: $(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)})$ و $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$

1) اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل.
2) أنجز جدولا تقدم التفاعل الحادث. استنتج المتفاعل المحد.

II. توجد عدة تقنيات لمتابعة تطور تشكل ثنائي اليود I_2 بدلالة الزمن. استخدمت واحدة منها في تقدير كمية ثنائي اليود ورسم البيان:

1) كم يستغرق التفاعل من الوقت لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية؟
2) احسب قيمة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود في اللحظة $t = t_{\frac{1}{2}}$.

$[I_2]mmol/L$

4

0   0,4 $t(min)$

III. إن الطريقة التي أدت نتائجها إلى رسم البيان المقابل، تعتمد في تحديد تركيز ثنائي اليود المتشكل عن طريق المعايرة، حيث تؤخذ عينات متساوية، حجم كل منها $V = 10mL$ من الوسط التفاعلي في أزمنة مختلفة (توضع العينة مباشرة لحظة أخذها في الماء والجليد) ثم يعاير بمحلول مائي لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C' = 1.0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$.

معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الحادث هي:

$$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

أ/ اذكر الخواص الأساسية للتفاعل الكيميائي المنمذج للتحول الكيميائي الحاصل بين ثيوكبريتات الصوديوم وثنائي اليود.

ب/ أوجد عبارة $[I_2]$ بدلالة كل من V، V_E، C'. حيث V_E هو حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ E.

ج/ احسب الحجم المضاف V_E في اللحظة $t = 1.2\ min$.

تصحيح التمرين 21:

1- كتابة معادلة التفاعل:

$S_2O_8^{2-} + 2é = 2SO_4^{2-}$ (معادلة إرجاع)

$2I^- = I_2 + 2é$ (معادلة أكسدة)

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} = 2SO_4^{2-} + I_2$ (معادلة أكسدة إرجاع)

Tél :0550-68-69-07

جدول التقدم:

المعادلة		$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ +	$2I^-{}_{(aq)}$ =	$2SO_4^{2-}$ +	I_2
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x=0$	$C_1.V_1$	$C_2.V_2$	0	0
انتقالية	x	$C_1.V_1 - x$	$C_2.V_2 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$C_1.V_1 - x_f$	$C_2.V_2 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

$$n_{(S_2O_8^{2-})} = C_1.V_1 = 4\times10^{-2}\times200\times10^{-3} = 8\times10^{-3}\,mol$$

$$n_{(I^-)} = C_2.V_2 = 4\times10^{-1}\times200\times10^{-3} = 8\times10^{-2}\,mol$$

استنتاج المتفاعل المحد:

$$\begin{cases} n_1 - x_f = 0 \\ n_2 - 2x_f = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_f = 8\times10^{-3}mol & \text{مرفوض} \\ x_f = 4\times10^{-2}mol & \text{مقبول} \end{cases}$$

إذن المتفاعل المحد هو: $S_2O_8^{2-}$ و مقدار التقدم الأعظمي $x_{max} = 8\times10^{-3}mol$

أ. تحديد الوقت اللازم لإنتاج نصف كمية ثنائي اليود النهائية: $n_{(I_2)} = \frac{n_0(I_2)}{2}$ ، $t = t_{\frac{1}{2}}$

من جدول التقدم: $[I_2]_f = \frac{C_1\times V_1}{V_T}$

$$[I_1]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}\times\frac{C_1V_1}{V_T} = \frac{[I_2]_f}{2} = \frac{20}{2} = 10\,mmol/l$$

بإسقاط هذه القيمة نجد: $t_{1/2} = 0.8\,min$

ب. حساب السرعة الحجمية لتشكل I_2 عند $t = t_{1/2}$:

$$V_V = \frac{1}{V}\times\frac{dx}{dt} = \frac{1}{v}\times\frac{d_{n(I_2)}}{dt} = \frac{1}{V}\times\frac{d[I_2].V}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \text{(ميل المماس)}$$

$$V_V = \frac{(10-2)\times10^{-3}}{0.8-0} = 10\times10^{-3}\,mol/l.min$$

2. أ/الخواص الأساسية للتفاعل: سريع وتام

ب/ إيجاد عبارة $[I_2]$: عند نقطة التكافؤ تكون:

$$\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n_{(S_2O_8^{2-})}}{2} \Rightarrow [I_2].V = \frac{C'\times V_E}{2} \Rightarrow [I_2] = \frac{C'\times V_E}{2V}$$

ج/ حساب الحجم المضاف V_E في اللحظة $t=1,2$ min: لما: $t=1,2$ min يكون: $[I_2]=13.2$mmol/l

$$V_E = \frac{2[I_2]\times V}{C'} = \frac{2\times13.2\times10^{-3}\times10\times10^{-3}}{10^{-2}} = 26,4\times10^{-3}\,L = 26,4\,mL$$

التمرين 22: بكالوريا 2010 علوم الموضوع 2

نأخذ عينة من منظف طبي للجروح عبارة عن سائل يحتوي أساسا على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ تركيزه المولي C_0 نضيف إليها قطعة من الزنك $Zn_{(s)}$ فنلاحظ تناقص الشدة اللونية للمنظف

1) اكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث، علما أن الثنائيتين الداخلتين في التفاعل هما: $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$ ، $(Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)})$.

2) التجربة الأولى: عند درجة الحرارة $20°C$ نضيف إلى حجم $V = 50mL$ من المنظف قطعة من Zn، ونتابع

Tél :0550-68-69-07

عن طريق المعايرة تغيرات $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الزمن t فنحصل على البيان $[I_{2(aq)}] = f(t)$ (الشكل).

أ/ اقترح بروتوكولا تجريبيا للمعايرة المطلوبة مع رسم الشكل التخطيطي.

ب/ عرف السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مبينا طريقة حسابها بيانيا.

ج/ كيف تتطور السرعة الحجمية لاختفاء I_2 مع الزمن؟ فسر ذلك.

3) التجربة الثانية نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة عند الدرجة $20°C$، نضعها في حوجلة عيارية سعتها $100mL$ ثم تكمل الحجم بواسطة الماء المقطر إلى خط العيار ونسكب محتواها في بيشر ونضيف إلى المحلول قطعة من الزنك. توقع شكل البيان (2) $[I_2] = g(t)$ وارسمه ،كيفيا، في نفس المعلم مع البيان (1) للتجربة الأولى. علل.

4) التجربة الثالثة: نأخذ نفس الحجم V من نفس العينة، ترفع درجة الحرارة إلى $80°C$، توقع شكل البيان(3) وارسمه، كيفيا، في نفس المعلم السابق.

5) ماهي العوامل الحركية التي تبرزها هذه التجارب؟ ماذا تستنتج؟

تصحيح التمرين 22:

-1

$$Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-_{(aq)}$$
$$Zn_{(s)} + I_2(aq) = Zn^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

-2 أ) البروتوكول التجريبي: المواد والأدوات وطريقة العمل والرسم.

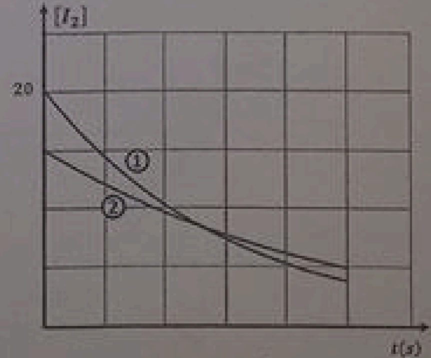
ب) تعريف السرعة الحجمية: هي سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعل.

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} \qquad v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$$

تحسب السرعة بيانيا بميل المماس للمنحنى في كل لحظة t.

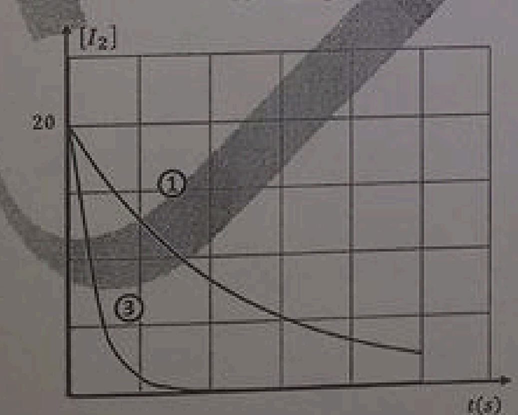
ج) السرعة الحجمية تتناقص مع مرور الزمن بسبب تناقص التركيز وبالتالي نقص الاصطدامات الفعالة.

-3 شكل المنحنى:



السرعة عند $t = 0$ أقل من السرعة في التجربة (1) عند نفس اللحظة بسبب التناقص في التركيز الابتدائي.

-4 عند درجة الحرارة $80°C$.



Tél :0550-68-69-07

5/ العوامل الحركية هي:
-التركيز المولي للمتفاعلات.
-درجة الحرارة.

التمرين 23: بكالوريا 2011 علوم الموضوع 1

يعرف محلول بيروكسيد الهيدروجين بالماء الأكسجيني، الذي يستعمل في تطهير الجروح وتنظيف العدسات اللاصقة وكذلك في التبييض. يتفكك الماء الأكسجيني ذاتيا وفق التفاعل المنمذج بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

1- اقترح على التلاميذ في حصة الأعمال التطبيقية دراسة حركية التحول السابق.
وضع الأستاذ في متناولهم المواد والوسائل التالية:

- قارورة تحتوي على $500\ mL$ من الماء الأكسجيني S_0 منتج حديثا كتب عليها ماء أكسجيني $10\ V$. (كل $1L$ من الماء الأكسجيني يحرر $10L$ من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين، الحجم المولي: $V_M = 22.4\ L/mol$).
- الزجاجيات:
  - حوجلات عيارية: $50mL$، $100mL$، $200mL$، $250mL$
  - ماصة عيارية: $1mL$،$5mL$،$10mL$ وإجاصة مص.
  - سحاحة مدرجة سعتها: $50mL$.
  - بيشر سعته: $250mL$.
- قارورة محلول برمنغنات البوتاسيوم محضر حديثا تركيزه المولي بشوارد البرمنغنات $c' = 2 \times 10^{[illegible]}\ mol.L^{-1}$
- ماء مقطر.
- قارورة حمض الكبريت المركز 98%.
- حامل.

$[H_2O_2](mmol/L)$

4

0 10 $t(min)$

1 2 3 4

قام الأستاذ بتفويج التلاميذ إلى أربع مجموعات مصغرة (A, B, C, D) ثم طلب منهم القيام بما يلي:

أولا: تحضير محلول S بحجم 200mL أي بتمديد عينة من المحلول S_0 40 مرة.

1- ضع بروتوكولا تجريبيا لتحضير المحلول S.
2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل. (تفكك الماء الأكسجيني).
3- احسب التركيز المولي للمحلول S_0 . استنتج التركيز المولي للمحلول S.

ثانيا: تأخذ كل مجموعة حجما من المحلول S، وتضيف إليه حجما معينا من محلول يحتوي على شوارد الحديد الثلاثي كوسيط وفق الجدول التالي:

رمز المجموعة	A	B	C	D
حجم الوسيط التفاعلي (mL)	1	5	0	2
حجم $H_2O_2(mL)$	49	45	50	48
حجم الوسيط التفاعلي (mL)	50	50	50	50

1- ما دور الوسيط؟ ما نوع الوساطة؟

Tél :0550-68-69-07

2- تأخذ كل مجموعة، في لحظات زمنية مختلفة، حجما مقداره $10mL$ من الوسط التفاعلي الخاص بها و يوضع في الماء البارد والجليد و تجرى له عملية المعايرة بمحلول برمنغنات البوتاسيوم المحمضة (بإضافة قطرات من حمض الكبريت المركز).

أ- ما الغرض من استعمال الماء البارد و الجليد؟

3- سمحت عمليات المعايرة برسم المنحنيات البيانية (الشكل -2-).

أ/ حدد البيان الخاص بكل مجموعة.

ب/ أوجد من البيان التركيز المولي للمحلول S المعاير. استنتج التركيز المولي للمحلول S_0.

ج/ هل النتائج المتوصل إليها متطابقة مع ما هو مسجل على القارورة؟

تصحيح التمرين 23:

أولا: 1- البروتوكول التجريبي لتحضير المحلول S.

حجم المحلول S_0 الواجب أخذه بالماصة: معامل التمديد: $f = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0} = 40$ ومنه: $V_0 = \frac{V}{40} = 5\,ml$

الأدوات المستعملة: ماصة عيار $5ml$، حوجلة سعتها $200\,ml$، إجاصة مص.

المواد المستعملة: الماء الأكسجيني، الماء المقطر.

طريقة العمل: بواسطة ماصة عيارية سعتها $5\,ml$ مزودة بإجاصة مص نأخذ $5ml$ من المحلول S_0 ونضعها في حوجلة عيارية سعتها $200\,mL$، نكمل بالماء المقطر حتى خط العيار، ثم نرج المحلول جيّدا للحصول على محلول متجانس.

2-جدول تقدم التفاعل:

$2H_2O_{2(aq)}$	$= \quad O_{2(aq)}$	$+ \quad 2H_2O_{(l)}$		معادلة التفاعل
كميات المادة (mol)			التقدم	الحالة
n_0	0	بوفرة	0	ابتدائية
$n_0 - 2x$	x	بوفرة	x	انتقالية
$n_0 - 2x_f$	x_f	بوفرة	x_f	نهائية

3-التركيز المولي للمحلول S_0:

$$n_0 - 2x_f = 0 \Rightarrow n_0 = 2x_f \Rightarrow n_0 = 2.n_f(O_2)$$

$$C_0.V = 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_M} \Rightarrow C_0.V = 2 \times \frac{10V}{V_M} \Rightarrow C_0 = \frac{20}{22,4} = 0,893\,mol/l$$

-التركيز المولي للمحلول S: $c = \frac{c_0}{40} = 2,23 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

ثانيا: 1- الوسيط عامل حركي يعمل على تسريع التفاعل.

-نوع الوساطة: متجانسة لأن الوسيط والمحلول يشكلان طورا واحدا (سائل).

أ- الغرض من إضافة الماء البارد والجليد: إيقاف تطور التفاعل.

الغرض من إضافة حمض الكبريت المركز هو تسريع التفاعل.

أ- تحديد البيانات:

-البيان (1) ——— المجموعة (C)

-البيان (2) ——— المجموعة (A)

-البيان (3) ——— المجموعة (D)

-البيان (4) ——— المجموعة (B)

ب- من الرسم: $c = 4 \times 5 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

$$c_0 = f.c = 40 \times 2 \times 10^{-2} = 0,8\,mol.L^{-1}$$

ج- النتائج: متطابقة في حدود أخطاء التجربة والقياس.

Tél :0550-68-69-07

التمرين 24: بكالوريا 2012 علوم الموضوع 2

لأجل الدراسة الحركية لتفاعل محلول يود البوتاسيوم مع الماء الأكسجيني، نحضر في بيشر في اللحظة $t = 0$ المزيج التفاعلي s المشكل من الحجم $V_1 = 368\ mL$ من محلول يود البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $c_1 = 0,05\ mol.L^{-1}$ والحجم $V_2 = 32\ mL$ من الماء الأكسجيني الذي تركيزه المولي $c_2 = 0.10\ mol.L^{-1}$ وكمية كافية من حمض الكبريت المركز، فيتم إرجاع الماء الأكسجيني بواسطة شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ وفق تفاعل بطيء ينتج عنه ثنائي اليود.

ننمذج التفاعل الكيميائي الحادث بالمعادلة الآتية:

$$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = 2H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$$

نتابع التطور الحركي للتفاعل من خلال قياس التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل في لحظات زمنية متعاقبة، وذلك باستعمال طريقة المعايرة اللونية الآتية: نأخذ في اللحظة t عينة حجمها $V = 40,0\ mL$ من المزيج التفاعلي s ونسكبها في بيشر يحتوي الجليد المنصهر والنشاء، فيتلون المزيج بالأزرق، بعد ذلك نضيف تدريجيا إلى هذه العينة محلولا مائيا لثيوكبريتات الصوديوم $(2Na^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{3\ (aq)})$ الذي تركيزه المولي $c_3 = 0.10\ mol.L^{-1}$ إلى غاية اختفاء اللون الأزرق. باستغلال الحجم V_E لثيوكبريتات الصوديوم المضاف ومعادلة تفاعل المعايرة نستنتج التركيز المولي لثنائي اليود في اللحظة t.

نعيد العملية في لحظات متعاقبة، ثم نرسم تطور التركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ المتشكل بدلالة الزمن t فنحصل على المنحنى البياني (الشكل).

1- أ/ ارسم بشكل تخطيطي عملية المعايرة.

ب/ ما هي الوسيلة التي تستعملها لأخذ $40\ mL$ من المزيج التفاعلي؟

ج/ اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

الثنائيتان مرجع/مؤكسد المساهمتان في هذا التحول هما: $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ و $S_4O^{2-}_{6\ (aq)}/S_2O^{2-}_{3\ (aq)}$

2- عرّف التكافؤ، ثمّ جد العبارة الحرفية الموافقة للتركيز المولي لثنائي اليود $[I_{2(aq)}]$ بدلالة الحجم V والحجم V_E والتركيز المولي C_3 لثيوكبريتات الصوديوم.

3- أنشئ جدولا للتقدم المميز لتفاعل يود البوتاسيوم والماء الأكسجيني وبين أن الماء الأكسجيني هو المتفاعل المحد.

4- عرّف v السرعة الحجمية للتفاعل، ثم احسب قيمتها في اللحظة $t = 100s$.

5- جد بيانيا زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

تصحيح التمرين 24:

1. أ- يحتوي الرسم على الأقل: سحاحة، بيشر، حامل، خلاط مغناطيسي.

ب- الوسيلة هي: ماصة معيّرة بحجم $20mL$

ج- $I_{2(aq)} + 2S_2O^{2-}_{8\ (aq)} = 2I^-_{(aq)} + S_4O^{2-}_{6\ (aq)}$

2. التكافؤ هو النقطة التي يتم فيها التفاعل الكلي للمحلول المعيَّر وفق المعاملات الستوكيومترية.

$$\frac{[I_2]V}{I} = \frac{C_3 \times V_E}{2} \Rightarrow [I_2] = \frac{C_3 \times V_E}{2V}$$

Tél :0550-68-69-07

3. جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)}$	$+2I^-_{(aq)}$	$+2H^+_{(aq)}$	$= 2H_2O_{(l)}$	$+ I_{2(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة $(mmol)$				
ابتدائية	0	3,2	18,4	بوفرة	بوفرة	0
انتقالية	x	$3,2-x$	$18,4-2x$	بوفرة	بوفرة	x
نهائية	x_f	0	12,0	بوفرة	بوفرة	3,2

4. السرعة الحجمية: هي مقدار تغير تقدم التفاعل بالنسبة للزمن في 1 لتر من الوسط التفاعلي، $v=\frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$

لما $t=100\,s$ فإن: $v=\frac{d[I_2]}{dt}=\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}=2\times10^{-2}mmol.L^{-1}.s^{-1}$.

5. من البيان نجد: $t_{1/2}=50s$.

التمرين 25: بكالوريا 2014 رياضيات الموضوع 2

للماء الأكسجيني H_2O_2 أهمية بالغة، فهو معالج للمياه المستعملة ومطهر للجروح ومعقم في الصناعات الغذائية. الماء الأكسجيني يتفكك بتحول بطيء جدا في الشروط العادية معطيا غاز ثنائي الأكسجين والماء وفقا للمعادلة المنمذجة الكيميائي:

$$2H_2O_{2(aq)}=O_{2(g)}+2H_2O_{(l)}$$

لدراسة تطور التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بدلالة الزمن، نأخذ مجموعة أنابيب اختبار يحتوي كل منها على حجم $v_0=10mL$ من هذا المحلول ونضعها عند اللحظة $t=0$ في حمام مائي درجة حرارته ثابتة.

عند كل لحظة t، نفرغ أنبوبة اختبار في بيشر ونضيف إليه ماء وقطع جليد وقطرات من حمض الكبريت المركز $(2H_3O^++SO_4^{2-})_{aq}$ ثم نعاير المزيج بمحلول مائي لثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)}+Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $c=0.1\,mol.L^{-1}$ فنحصل في كل مرة على الحجم V_E اللازم لبلوغ التكافؤ.

سمحت النتائج المحصل عليها برسم المنحنى الممثل في الشكل المقابل.

$V_E(mL)$

4

0 100 $t(s)$

1- معادلة تفاعل المعايرة هي:

$$3H_2O_{2(aq)}+Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}+8H_3O^+_{(aq)}=3O_{2(g)}+2Cr^{3+}_{(aq)}+15H_2O_{(l)}$$

أ/ اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع الموافقتين لهذا التفاعل.

ب/ هل يمكن اعتبار حمض الكبريت كوسيط في هذا التفاعل؟ علّل.

ج/ هل يؤثر إضافة الماء وقطع الجليد على قيمة حجم التكافؤ V_E؟ لماذا؟

2- عبر عن التركيز المولي $[H_2O_2]$ لمحلول الماء الأكسجيني بدلالة c و V_E و V_0.

3- القارورة التي أخذ منها الماء الأكسجيني المستخدم في هذه التجربة كتب عليها الدلالة $(10V)$ أي: (كل $1L$ من محلول الماء الأكسجيني يحرر $10L$ من غاز ثنائي الأكسجيني O_2 في الشرطين النظاميين).

- هل المحلول محضرا حديثا؟ علّل.

4- بالاعتماد على المنحنى والعبارة المتوصل إليها في السؤال -2 جد:

Tél :0550-68-69-07

أ/ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.
ب/ عبارة السرعة الحجمية لاختفاء $H_2O_{2(aq)}$ بدلالة V_E.
ج/ قيمة السرعة الحجمية لاختفاء الماء الأكسجيني عند اللحظتين $t_1 = 200s$،
$t_2 = 600s$. ماذا تلاحظ؟ علّل.
يعطى: $V_M = 22.4\ L.mol^{-1}$

تصحيح التمرين 25:

1-أ/ المعادلتين النصفيتان:

$$H_2O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 2H_3O^+_{(aq)} + 2e^-$$

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H_3O^+_{(aq)} + 6e^- = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 21H_2O_{(l)}$$

ب-لا يمكن اعتبار حمض الكبريت ($2H_3O^+ , SO_4^{2-}$) كوسيط لأنه استهلك في التفاعل (الشاردة $H_3O^+_{(aq)}$)
ج-إضافة الماء وقطع الجليد لا تؤثر في قيمة V_E لأن كمية الماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ لا تتغير (التكافؤ يتعلق بكمية المادة وليس التركيز).
2-عبارة التركيز المولي $[H_2O_2]$ عند نقطة التكافؤ.
جدول تقدم التفاعل : (يمكن عدم استعماله)

معادلة التفاعل		$3H_2O_{2(aq)}$	$+ Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$	$+ 8H_3O^+_{(aq)}$	$= 3O_{2(g)}$	$+ 2Cr^{3+}_{(aq)}$	$+ 15H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)					
ابتدائية	0	n_1	n_2	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_1 - 3x$	$n_2 - x$		$3x$	$2x$	
نهائية	x_f	$n_1 - 3x_E$	$n_2 - x_E$		$3x_E$	$2x_E$	

عند نقطة التكافؤ المزيج ستوكيومتري.

$$\frac{n_1}{3} = \frac{n_2}{1} \Rightarrow \frac{[H_2O_2].V_0}{3} = C.V_E \Rightarrow [H_2O_2] = \frac{3 \times C.V_E}{V_0}$$

3-صحة المعلومات المكتوبة على القارورة.
-حساب $[H_2O_2]$ من البيان: عند $t = 0$ لدينا $V_{E0} = 6{,}2 \times 4\ ml = 24{,}8\ ml$
بالتعويض في العبارة السابقة نجد: $[H_2O_2]_0 = \frac{3 \times 0{,}1 \times 24{,}8 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}}$
-حساب التركيز من المعلومات المكتوبة : جدول التقدم للتفكك الذاتي للماء الأكسجيني

المعادلة	$2H_2O_{2(aq)}$	$= O_{2(g)}$	$+ 2H_2O_{(l)}$
ح-إ	n	0	بوفرة
ح-و	$n - 2x$	x	بوفرة
ح-ن	$n - 2x_{max}$	x_{max}	بوفرة

من أجل H_2O_2 متفاعل محد فإن:

$$n - 2x_{max} = 0 \Rightarrow n = 2x_{max} \Rightarrow n = 2n(O_2)_{max} \Rightarrow C.V = 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_m}$$

$$C.V = 2 \times \frac{10V}{22{,}4} \Rightarrow C = \frac{20}{22{,}4} = 0{,}892\ mol > 0{,}74\ mol/L$$

إذن المحلول غير حديث التحضير.

4/أ- زمن نصف التفاعل: $t_{1/2} \rightarrow x = \frac{x_{max}}{2} \rightarrow \frac{[H_2O_2]_0}{2} \rightarrow \frac{V_{E_0}}{2}$

من البيان نجد: $t_{1/2} = 2,6 \times 100 = 260s$ تقبل في المجال $[255s - 265s]$

ب- عبارة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 بدلالة V_E.

$$V_{vol} = -\frac{1}{V}.\frac{dn(H_2O_2)}{dt} = -\frac{d}{dt}.\left(\frac{n}{V}\right) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{d}{dt} \times \left(\frac{3.C.V_E}{V_0}\right) = -\frac{3.C}{V_0} \times \frac{dV_E}{dt}$$

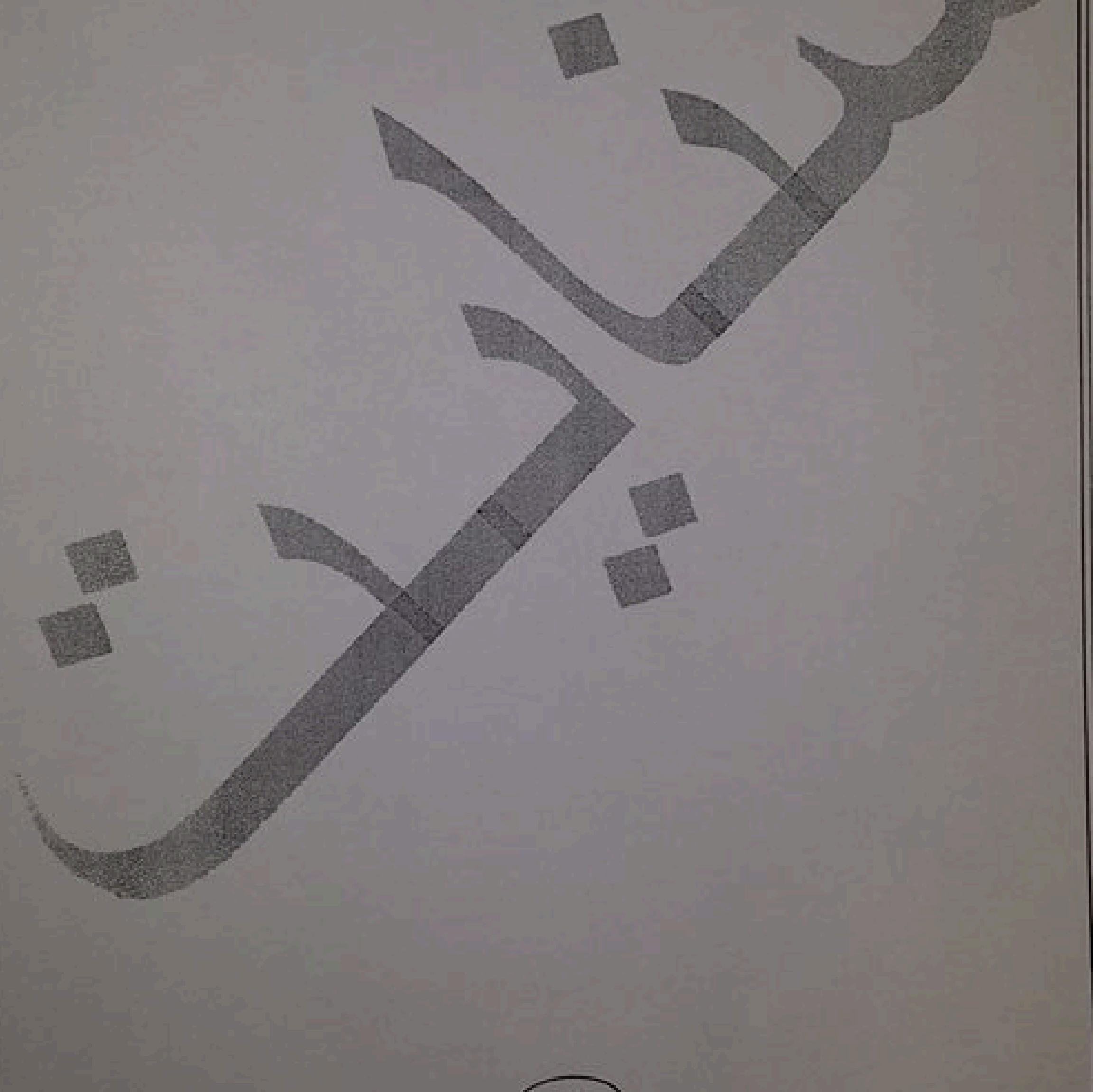
ج- قيمة السرعة الحجمية لاختفاء H_2O_2 .

-عند اللحظة $t_1 = 200s$. $v_1 = 1,17 \times 10^{-3} mol/L.s$ تقبل بين $[1,1 \rightarrow 1,3]$

-عند اللحظة $t_1 = 600s$. $v_2 = 0,42 \times 10^{-3} mol/L.s$ تقبل بين $[0,35 \rightarrow 0,45]$

-نلاحظ أن: $v_1 > v_2$

-التعليل: تتناقص السرعة بسبب تناقص التركيز المولي للماء الأكسجيني.



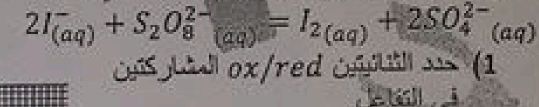
Tél :0550-68-69-07

تمارين عامة حول المتابعة الزمنية

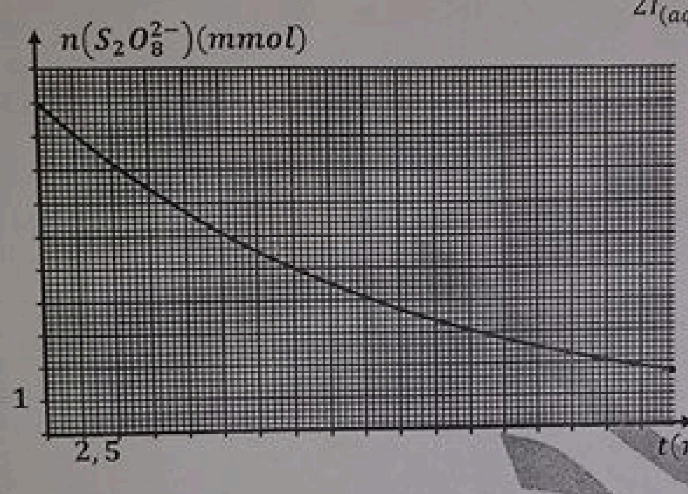
التمرين 26: بكالوريا 2008 رياضيات الموضوع 2

نريد دراسة تطور التحول الكيميائي الحاصل بين شوارد محلول (S_1) البيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-})$ وشوارد محلول (S_2) ليود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ في درجة حرارة ثابتة. لهذا الغرض نمزج في اللحظة $t = 0$ حجما $V_1 = 50mL$ من المحلول (S_1) تركيزه المولي $C_1 = 2.0 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 50mL$ من المحلول (S_2) تركيزه المولي $C_2 = 1.0\ mol.L^{-1}$ نتابع تغيرات كمية مادة $S_2O_8^{2-}$ المتبقية في الوسط التفاعلي في لحظات زمنية مختلفة، فنحصل على البيان الموضح. الشكل-3-

ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بالتفاعل الذي معادلته:



$$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$



1) حدد الثنائيتين ox/red المشاركتين في التفاعل.
2) أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.
3) حدد المتفاعل المحد علما أن التحول تام.
4) عرف زمن نصف التفاعل $(t_{1/2})$ واستنتج قيمته بيانيا
5) أوجد التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في الوسط التفاعلي عند اللحظة $t_{1/2}$.
6) استنتج بيانيا قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة $t = 10\ min$

تصحيح التمرين 26:

1/تحديد الثنائيات: $(I_{2(aq)}/I^-_{(aq)})$ $(S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)})$

2/إنشاء جدول التقدم:

الحالة	التقدم	$2I^-$	$+\ S_2O_8^{2-}$	$=\ I_2$	$+\ 2SO_4^{2-}$
		كميات المادة (mol)			
ابتدائية	$x = 0$	n_2	n_1	0	0
انتقالية	x	$n_2 - 2x$	$n_1 - x$	x	$2x$
نهائية	x_f	$n_2 - 2x_f$	$n_1 - x_f$	x_f	$2x_f$

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 2 \times 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3} = 10^{-2}\ mol$$
$$n_2 = C_2 \times V_2 = 1 \times 50 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-2}\ mol$$

تحديد المتفاعل المحد:

$\begin{cases} n_1 - xmax = 0 \\ n_2 - 2xmax = 0 \end{cases}$ $\begin{cases} xmax = 10^{-2} mol \\ xmax = 2.5 \times 10^{-2}\ mol \end{cases}$ (مقبول) (مرفوض)

و منه المتفاعل المحد هو: $(S_2O_8^{2-})$

4/زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي.

قيمة $t_{1/2}$: $N(S_2O_8^{2-})_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = \frac{10}{2} = 5\ mmol$

بإسقاط القيمة نجد : $t_{1/2} = 17,5\ min$

5/إيجاد التراكيز المولية عند $t = t_{1/2}$:

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_M}{2} = \frac{10^{-2}}{2} = 5\times 10^{-3}\ mol$$

$$[S_2O_8^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{n_{t_{\frac{1}{2}}}(S_2O_8^{2-})}{V_T} = \frac{5\times 10^{-3}}{100\times 10^{-3}} = 5\times 10^{-2} mol/l$$

$$[I^-]_{t_{1/2}} = \frac{n_2 - 2x_{t_{1/2}}}{V_T} = 4\times 10^{-3} mol/l$$

$$[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{x_{t_{1/2}}}{V_T} = 5\times 10^{-2} mol/l$$

$$[SO_4^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{2x_{t_{1/2}}}{V_T} = 10^{-2} mol/l$$

$$[K^+]_{t_{1/2}} = \frac{2n_1 + n_2}{V_T} = 7\times 10^{-1}\ mol/l$$

6/استنتاج قيمة V_V للتفاعل عند $t = 10\ min$:

$$V_V = \frac{1}{V}\times\frac{dx}{dt}$$

من جدول التقدم: $n(S_2O_8^{2-}) = n_1 - x$

$$\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

$$V_V = -\frac{1}{V_T}\times\frac{dn(S_2O_8^{2-})}{dt} = -\frac{1}{V_T}\times\left(\begin{matrix}\text{ميل المماس}\\ \text{عند } t = 10\ \text{min}\end{matrix}\right) = \frac{-1}{0.1}\times\left(\frac{9.5-6.8}{0-10}\right)\times 10^{-3}$$

$$V_V = 2,7\times 10^{-3}\ mol/l.min$$

التمرين 27: بكالوريا 2009 رياضيات الموضوع 1

يحفظ الماء الأكسجيني (محلول لبيروكسيد الهيدروجين $(H_2O_{2(aq)})$ في قارورات خاصة بسبب تفككه الذاتي البطيء.

تحمل الورقة الملصقة على قارورته في المختبر الكتابة ماء أكسجيني $(10V)$، وتعني أن $(1L)$ من الماء الأكسجيني ينتج بعد تفككه $10L$ من غاز ثنائي الأكسجين في الشرطين النظاميين حيث الحجم المولي $V_m = 22.4\ L.mol^{-1}$.

1) ينمذج التفكك الذاتي للماء الأكسجيني بالتفاعل ذي المعادلة الكيميائية التالية: $2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

أ/ بين أن التركيز المولي الحمضي للماء الأكسجيني هو: $C = 0.89\ mol\times L^{-1}$

ب/ نضع في حوجلة حجما V_1 من الماء الأكسجيني ونكمل الحجم بالماء المقطر إلى $100mL$.

- كيف تسمى هذه العملية؟
- استنتج الحجم V_1 علما أن المحلول الناتج تركيزه المولي $C_1 = 0.1mol\times L^{-1}$.

2) لغرض التأكد من الكتابة السابقة $(10V)$ عايرنا $20mL$ من المحلول الممدد بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + MnO^-_{4\ (aq)})$ المحمض، تركيزه المولي $C_2 = 0.02\ mol.L^{-1}$ فكان الحجم المضاف عند التكافؤ $V_E = 38\ mL$.

أ/ اكتب معادلة التفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج لتحول المعايرة علما أن الثنائيتان الداخلتين في هذا التفاعل هما: $\left(O_{2(g)}/H_2O_{2(l)}\right)$ و $\left(MnO_{4\ (aq)}^-/Mn_{(aq)}^{2+}\right)$

ب/ استنتج التركيز المولي الحجمي لمحلول الماء الأكسجيني الابتدائي. وهل تتوافق هذه النتيجة التجريبية مع ما كتب على ملصوقة القارورة؟

تصحيح التمرين 27:

أ/معادلة التفاعل: $2H_2O_{2(aq)} = 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$

ب/لنبين أن التركيز المولي الحجمي للماء الأكسجيني هو: $C = 0.893\ mol/l$

لدينا: $n_{H_2O_2} = n_0 - 2x_f = 0$ ، و نعلم أن: $n(O_2)=x_f$ ، ومنه: $x_f = \frac{V_{O_2}}{V_M} = \frac{10}{22.4} = 0.446\ mol$

ومنه: $n_0 = 2x_f = 2 \times 0.446 = 0.89\ mol$

و منه: $[H_2O_2] = \frac{n_0}{1} = 0.89\ mol/l$ ، أي: $C = 0.893\ mol/l$

ت/نسمي هذه العملية بعملية التمديد (التخفيف).

استنتاج الحجم V_1: لدينا: $C.V_1 = 100.C_1$

$$V_1 = \frac{100C_1}{C} = \frac{100 \times 10^{-3} \times 0.1}{0.893} = 0.011l = 11ml$$

2/كتابة معادلة التفاعل:

$$5\ (H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2é)$$
$$2\ (MnO_4^- + 8H^+ + 5é = Mn^{2+} + 4H_2O)$$

$$5\ H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6H^+ = 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

ب/استنتاج التركيز المولي لمحلول الماء الأكسجيني الابتدائي:

عند نقطة التكافؤ يكون المزيج ستوكيومتري فتحقق العلاقة التالية:

$$\frac{n(H_2O_2)}{5} = \frac{n(MnO_4^-)}{2}$$

$$\frac{[H_2O_2].V}{5} = \frac{C_2.V_E}{2}$$

$$[H_2O_2] = \frac{C_2.V_E.5}{2V} = \frac{0.02 \times 38 \times 10^{-3} \times 5}{2 \times 20 \times 10^{-3}} = 0.095\ mol/l$$

استنتاج C:

من قانون التمديد: $C_1.V = C.V_1$

$$C = \frac{C_1.V}{V_1} = \frac{0.095 \times 100}{11} = 0.86\ mol/l$$

ومنه النتائج لا تتوافق مع النتائج السابقة.

التمرين 28: بكالوريا 2009 رياضيات الموضوع 2

إن احتراق وقود السيارات ينتج غاز SO_2 الملوث للجو من جهة والمسبب للأمطار الحامضية من جهة أخرى.

من أجل معرفة التركيز الكتلي لغاز SO_2 في الهواء، نحل $20\ m^3$ من الهواء في $1L$ من الماء لنحصل على محلول S_0 (نعتبر أن كمية SO_2 تنحل كليا في الماء). نأخذ حجما $V = 50mL$ من (S_0) ثمّ نعايرها بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم $\left(K^+_{\ (aq)} + MnO^-_{4\ (aq)}\right)$ تركيزه المولي $c_1 = 2.0 \times 10^{-4} mol \times l^{-1}$.

1) اكتب معادلة التفاعل المنمذج للمعايرة علما أن الثنائيتان الداخلتين في التفاعل هما:
$\left(MnO_4^-{}_{(aq)}/MN^{2+}{}_{(aq)}\right)$ ، $\left(SO_4^{2-}{}_{(aq)}/SO_{2(aq)}\right)$

2) كيف تكشف تجريبيا عن حدوث التكافؤ؟

3) إذا كان حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم $\left(K^+{}_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)}\right)$ المضاف عند التكافؤ $V_E = 9.5mL$.
استنتج التركيز المولي (C) للمحلول المعاير.

4) عين التركيز الكتلي لغاز SO_2 المتواجد في الهواء المدروس.

5) إذا كانت المنظمة العالمية للصحة تشترط أن لا يتعدى تركيز SO_2 في الهواء $250\mu g.m^{-3}$، هل الهواء المدروس ملوث؟ برر.

يعطى: $M(O) = 16g \times mol^{-1}$ ، $M(S) = 32g \times mol^{-1}$.

تصحيح التمرين 28:

1/كتابة معادلة التفاعل:

$$5 \times (H_2O + SO_2 = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2é)$$

$$2 \times (MnO_4^- + 8H^+ + 5é = Mn^{2+} + 4H_2O)$$

$$2\,MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

2/نكشف تجريبيا عن حدوث التكافؤ: بظهور اللون البنفسجي المستقر دلالة على وجود شوارد MnO_4^-

3/ عند بلوغ التكافؤ يصبح المزيج ستوكيومتري ومنه تتحقق العلاقة التالية :

$$\frac{n(SO_2)}{5} = \frac{n(MnO_4^-)}{2}$$

$$\frac{[SO_2].V}{5} = \frac{C_1V_E}{2}$$

$$[SO_2] = \frac{C_1V_E}{V} \times \frac{5}{2}$$

$$[SO_2] = \frac{2 \times 10^{-4} \times 9.5 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} \times \frac{5}{2}$$

$$[SO_2] = 9.5 \times 10^{-5} mol/l$$

4/تعيين التركيز الكتلي لغاز SO_2:

لدينا: $C_m = C \times M = 9{,}5 \times 10^{-5} \times 64 = 6{,}08 \times 10^{-3}\ g/l$

5/لدينا:

$$C_m = 6{,}08 \times 10^{-3}\ g/l$$

$$C_m = 608 \times 10^{-5}\ g/L \Rightarrow C_m = 608 \times 10^{-5}\ g/20m^3 \Rightarrow C_m = 304 \times 10^{-6}\ g/m3$$

بما أن: $C_m > 250 \times 10^{-6} g/m^3$ منه الهواء ملوث.

Tél :0550-68-69-07

التمرين 29: بكالوريا 2011 علوم الموضوع 2

لدراسة تطور حركية التحول بين شوارد البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ ومحلول حمض الأوكساليك $C_2H_2O_{4(aq)}$

نمزج في اللحظة $t = 0\ s$ حجما $V_1 = 40\ mL$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-})$ تركيزه المولي $C_1 = 0.2\ mol.L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 60mL$ من محلول حمض الأوكساليك تركيزه المولي مجهول C_2.

1- إذا كانت الثنائيتان المشاركتان في التفاعل هما: $CO_{2(aq)}/C_2H_2O_{4(aq)}$ و $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$.

أ/ اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج للتحول الكيميائي الحادث.

ب/ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل.

2- يمثل (الشكل-1-) المنحنى البياني لتطور كمية مادة $Cr^{3+}_{(aq)}$ بدلالة الزمن. أوجد من البيان:

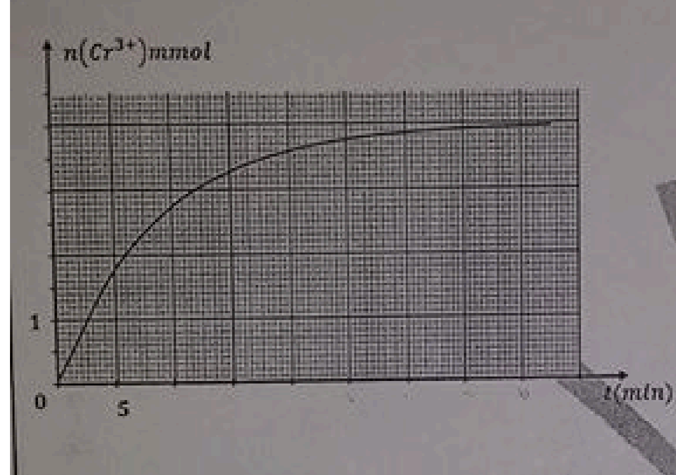
أ/ سرعة تشكل شوارد $Cr^{3+}_{(aq)}$ في اللحظة $t = 20\ min$.

ب/ التقدم النهائي للتفاعل x_f.

ج/ زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

3- أ/ باعتبار التحول تاما عين المتفاعل المحد.

ب/ أوجد التركيز المولي لمحلول حمض الأوكساليك C_2.



تصحيح التمرين 29:

1-أ-المعادلة المنمذجة للتحول:

$$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- = 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$$

$$3 \times \left(C_2H_2O_{4(aq)} = 2CO_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^-\right)$$

$$3C_2H_2O_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} = 6CO_{2(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(aq)}$$

ب- جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$3C_2H_2O_{4(aq)}$	$+ Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$	$+ 8H^+_{(aq)}$	$= 6CO_{2(aq)}$	$+ 2Cr^{3+}_{(aq)}$	$+ 7H_2O_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)					
$t = 0$	0	$C_2.V_2$	$C_1.V_1$	بالزيادة	0	0	بالزيادة
$t \neq 0$	x	$C_2.V_2 - 3x$	$C_1.V_1 - x$	بالزيادة	$6x$	$2x$	بالزيادة
t_f	x_f	$C_2.V_2 - 3x_f$	$C_1.V_1 - x_f$	بالزيادة	$6x_f$	$2x_f$	بالزيادة

2-من البيان:

أ- سرعة تشكل شوارد $Cr^{3+}_{(aq)}$: $v_{(t)} = \frac{dn(Cr^{3+}_{(aq)})}{dt} = 3,5 \times 10^{-5} mol.min^{-1}$

ب-حساب التقدم النهائي: $2x_f = 4 \times 10^{-3} mol \Rightarrow x_f = 2 \times 10^{-3} mol$

ج-حساب $t_{1/2}$: من أجل $x = \frac{x_f}{2}$ فإن: $t_{1/2} = 5\ min$.

3-أ- المتفاعل المحد: باعتبار التفاعل تام $x_{max} = x_f = 2 \times 10^{-3} mol$

$x_{max} = c_1.v_1 = 8\,mmol \neq x_f$ ليس متفاعل محد. وعليه المتفاعل المحد هو حمض الأكساليك.
تركيز محلول حمض الأوكساليك: $c_2 = \frac{3x_{max}}{V_2} = 0,1\,mol.L^{-1}$.

التمرين 30: بكالوريا 2012 رياضيات الموضوع 2

نسكب في بيشر حجما $V_1 = 50\,mL$ من محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_1 = 3.2 \times 10^{-1} mol.L^{-1}$، ثم نضيف له حجما $V_2 = 50mL$ من محلول بيروكسوديكبريتات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_2 = 0.20\,mol.L^{-1}$. نلاحظ أن المزيج التفاعلي يصفر، ثم يأخذ لونا بنيا نتيجة التشكل التدريجي لثنائي اليود $I_{2(aq)}$ وأن الثنائيتين المشاركتين في التفاعل هما:
$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}/SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ و $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث.
2- أنشئ جدولا لتقدم التفاعل، ثم عيّن المتفاعل المحد.
3- بيّن أن التركيز المولي لثنائي اليود المتشكل $I_{2(aq)}$ في كل لحظة t يعطى بالعلاقة:
$\left[I_{2(aq)}\right] = \frac{C_1V_1}{2V} - \frac{[I^-_{(aq)}]}{2}$ حيث $V = V_1 + V_2$.
4- سمحت إحدى طرق متابعة التحول الكيميائي بحساب التركيز المولي لشوارد اليود $[I^-_{(aq)}]$ كل $5\,min$ في المزيج التفاعلي ودونت النتائج في الجدول التالي:

$t(min)$	0	5	10	15	20	25
$[I^-_{(aq)}](10^{-2}mol.L^{-1})$	16.0	12.0	9.6	7.7	6.1	5.1
$[I_{2(aq)}](10^{-2}mol.L^{-1})$						

أ/ أكمل الجدول، ثم ارسم المنحنى البياني $\left[I_{2(aq)}\right] = f(t)$ على ورقة ميليمترية ترفق مع ورقة الإجابة.
ب/ عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم عين قيمته.
ج/ احسب سرعة التفاعل في اللحظة $t = 20min$ ثم استنتج سرعة اختفاء شوارد اليود في نفس اللحظة.

تصحيح التمرين 30:

1/كتابة معادلة التفاعل:

$$S_2O_8^{2-} + 2\acute{e} = 2SO_4^{2-}$$
$$2I^- = I_2 + 2\acute{e}$$
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$$

2/إنشاء جدول التقدم :

معادلة التفاعل		$S_2O_8^{2-}$ +	$2I-$ =	$2SO_4^{2-}$ +	I_2
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)			
ابتدائية	0	n_2	n_1	0	0
انتقالية	x	$n_2 - x$	$n_1 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$C_2.V_2 - x_f$	$n_1 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 3,2 \times 10^{-1} \times 50 \times 10^{-3} = 0,016\,mol$$
$$n_2 = C_2 \times V_2 = 0,2 \times 50 \times 10^{-3} = 0,01\,mol$$

تعيين المتفاعل المحد:

$$\begin{cases} n_1 - 2x_{max} = 0 \\ n_2 - x_{max} = 0 \end{cases}$$

$x_{max} = 8 \times 10^{-3} mol$ (مقبول)

$x_{max} = 10^{-2} mol$ (مرفوض)

إذن المتفاعل المحد هو: I^-

3/التبين أن: $[I_2] = \frac{C_1.V_1}{2V} - \frac{[I^-]}{2}$ حيث $V = V_1 + V_2$

من جدول التقدم: $n(I^-) = n_1 - 2x$ و $n(I_2) = x$ ، ومنه: $n(I^-) = n_1 - 2n(I_2)$

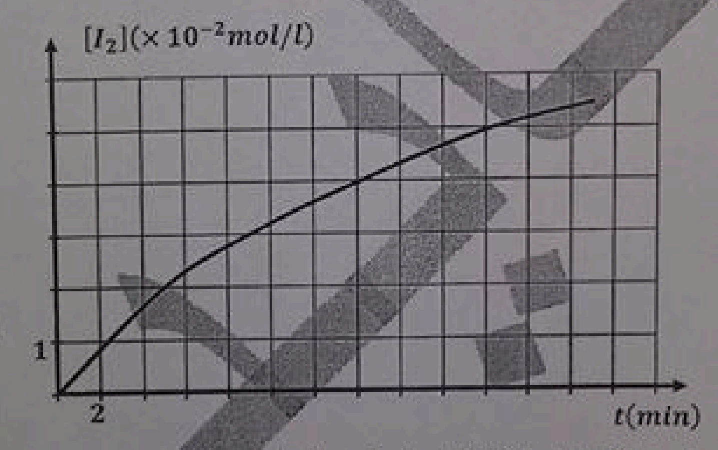
اي: $2n(I_2) = n_1 - n(I^-) \Leftarrow 2[I_2] \times V = C_1 \times V_1 - [I^-] \times V$

$$[I_2] = \frac{C_1V_1 - [I^-].V}{2 \times V} \Rightarrow [I_2] = \frac{C_1.V_1}{2V} - \frac{[I^-]}{2}$$

4/أ/إكمال الجدول: $[I_2] = 0.08 - \frac{[I^-]}{2}$ في كل مرة نعوض قيمة $[I^-]$ فنجد $[I_2]$:

$t(min)$	0	5	10	15	20	25
$[I_2](10^{-2}\ mol/l)$	0	2	3.2	4.15	4.95	5.45

رسم المنحنى:



ب/زمن نصف التفاعل: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي x_f.

- تعيين قيمته: $t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow x = \frac{x_{max}}{2}$

من جدول التقدم: $n(I_2) = x = [I_2].V$

$[I_2].V = \frac{x_{max}}{2} \Leftarrow [I_2]_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2V} = \frac{[I_2]_{max}}{2} \Leftarrow [I_2]_{t_{1/2}} = \frac{8 \times 10^{-3}}{2 \times 0.1} = 4 \times 10^{-2} mol/l$

بإسقاط القيمة على محور الأزمنة نجد $t_{\frac{1}{2}} = 14\ min$

Tél :0550-68-69-07

ج/حساب سرعة التفاعل عند $t = 20\ min$

بما أن: $V = \frac{dx}{dt}$ ، و لدينا من جدول التقدم: $[I_2].V = x$ أي $n(I_2)=x$

$$V = \frac{d[I_2].V}{dt} = V_t \times \frac{d[I_2]}{dt} = 0.1 \times \frac{(4.95 - 2.2)}{(20 - 0)} \times 10^{-2} = 1.37 \times 10^{-4} mol/min$$

استنتاج سرعة اختفاء شوارد اليود عند t=20mim:

$$V_{(I^-)} = 2.75 \times 10^{-4} mol/min \Leftarrow V_{(I^-)} = 2V = 2 \times 1.37 \times 10^{-4} \Leftarrow V_{تفاعل} = \frac{1}{2} \times V_{(I^-)}$$

التمرين 31: بكالوريا 2012 علوم الموضوع 1

لدراسة تطور التفاعل الحادث بين محلول حمض الأوكساليك $H_2C_2O_{4(aq)}$ ومحلول بيكرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O^{2-}_{7\ (aq)})$ بدلالة الزمن، حضّرنا مزيجا تفاعليا يحتوي على حجم $V_1 = 100mL$ من محلول حمض الأوكساليك الذي تركيزه المولي $c_1 = 3.0 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$ وحجم $V_2 = 100mL$ من محلول بيكرومات البوتاسيوم الذي تركيزه المولي $c_2 = 0.8 \times 10^{-2}$ وبضع قطرات من حمض الكبريت المركز، نتابع تطور المزيج التفاعلي من خلال معايرة شوارد الكروم $Cr^{3+}_{(aq)}$ المتشكلة بدلالة الزمن فنحصل على المنحنى البياني (الشكل-1-) الذي يمثل تطور التركيز المولي لشوارد الكروم $[Cr^{3+}_{(aq)}]$ بدلالة الزمن t.

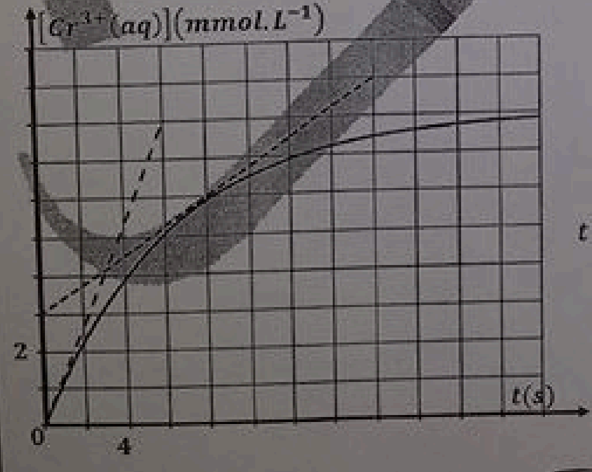
1- كيف نصنف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه؟

2- اعتمادا على المعطيات والمنحنى البياني أكمل جدول التقدم المميز لهذا التفاعل.

(انقل الجدول الآتي على ورقة الإجابة):

	$3H_2C_2O_{4(aq)}$	$+ Cr_2O^{2-}_{7\ (aq)}$	$+ 8H^+_{(aq)}$	$= 2Cr^{3+}_{(aq)}$	$+ 6CO_{2(aq)}$	$+ 7H_2O_{(l)}$
الحالة	كميات المادة $(mmol)$					
الابتدائية			بوفرة			بوفرة
الانتقالية			بوفرة			بوفرة
النهائية			بوفرة			بوفرة

هل التفاعل تام أم غير تام؟ لماذا؟



3- عرّف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$، ثم قدّر قيمته بيانيا.

4- أ/ عرّف السرعة الحجمية v للتفاعل، ثم عبر عنها بدلالة التركيز المولي لشوارد الكروم $[Cr^{3+}_{(aq)}]$.

ب/ احسب السرعة الحجمية في اللحظتين $t = 0$ و $t = 8s$.

ج/ فسر على المستوى المجهري تناقص هذه السرعة مع مرور الزمن.

تصحيح التمرين 31:

1/نصف هذا التفاعل من حيث مدة استغراقه بأنه بطيء لاستغراقه عدة ثواني.

2/إكمال الجدول:

الحالة	التقدم	$3H_2C_2O_4$	$+\ Cr_2O_7^{2-}$	$+\ 8H^+$	$=\ 2Cr^{3+}$	$+\ 6CO_2$	$+\ 7H_2O$
المعادلة		$3H_2C_2O_4 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$					
		كميات المادة $(mmol)$					
ابتدائية	$x = 0$	3	0,8	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$3 - 3x$	$0,8 - x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	x_f	$3 - 3x_f$	$0,8 - x_f$	بوفرة	$2x_f$	$6x_f$	بوفرة

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 3 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-3}\ mol = 3\ mmol$$

$$n_2 = C_2 \times V_2 = 0,8 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} = 0,8 \times 10^{-3}\ mol = 0,8\ mmol$$

حتى يكون التفاعل تام فإنه يختفي على الأقل أحد المتفاعلات ومنه إيجاد x_{max}:

$$\begin{cases} n_1 - 3x_{max} = 0 \\ n_2 - x_{max} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_{max} = 10^{-3} mol \\ x_{max} = 0,8 \times 10^{-3} mol \end{cases}$$

ومنه: $x_{max} = 0.8 \times 10^{-3} mol$ ومنه المتفاعل المحد هو: $Cr_2O_7^{2-}$

-حساب $[Cr^{3+}]_f$: $\quad [Cr^{3+}]_f = \frac{n}{V} = \frac{2x_{max}}{V} = 8\ mmol/l$

و هو ما يوافق البيان إذ نلاحظ بيانيا أنه في نهاية التفاعل $[Cr^{3+}]_f = 8\ mmol/l$ و منه هذا التفاعل تام.

3/تعريف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي.

-إيجاد قيمته بيانيا: $\quad [Cr^{3+}] = \frac{2x}{V_T} \quad \rightarrow \quad [Cr^{3+}]_{t_{1/2}} = \frac{2x_{t_{1/2}}}{V_T}$

$$[Cr^{3+}] = \frac{2 \times \frac{x_f}{2}}{V_T} = \frac{x_f}{V_T} = \frac{0.8 \times 10^{-3}}{0.2} = 4 \times 10^{-3}\ mol/l$$

بإسقاط هذه النتيجة نجد: $t_{(1/2)} = 4s$

4 /تعريف السرعة الحجمية:

هي مقدار تغير تقدم التفاعل لـ 1 لتر من المحلول خلال وحدة زمنية تعطى العبارة $V_V = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

- التعبير عنها: من جدول التقدم:

أي: $n(Cr^{3+}) = 2x$ ومنه: $\frac{dn(Cr^{3+})}{dt} = 2\frac{dx}{dt}$ و: $\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{dn(Cr^{3+})}{dt}$ ؛ $V_V = \frac{1}{V_T} \times \frac{1}{2} \times \frac{d[Cr^{3+}].V_T}{dt}$

$V_V = \frac{1}{2} \times \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}$ أي: $V_V = \frac{1}{2} \times$ (ميل المماس)

ب/حساب السرعة الحجمية:

- عند $t = 0s$: $V_V = \frac{1}{2} \times \frac{(8-0)}{(6-0)} \times 10^{-3} \Leftarrow V_V = 6,66 \times 10^{-4}\ mol/l.s$

Tél :0550-68-69-07

- عند $t = 8s$: $V_V = \frac{1}{2} \times \frac{(6-3)}{(8-0)} \times 10^{-3} \Leftarrow V_V = 1,98 \times 10^{-4}\ mol/l.s$

ج/التفسير:

مع مرور الزمن يقل عدد الأفراد الكيميائية المتفاعلة وبالتالي تتناقص التصادمات الفعالة مما يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل إلى أن تنعدم.

التمرين 32: بكالوريا 2013 رياضيات الموضوع 1

لمتابعة تطور تفاعل حمض الأوكساليك $H_2C_2O_{4(aq)}$ مع شوارد ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)}$ نمزج في اللحظة: $t = 0\ min$ حجما: $V_1 = 50\ mL$ من محلول حمض الأكساليك، تركيزه المولي: $c_1 = 12\ mmol/L$ مع حجم: $V_2 = 50\ mL$ من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $(2K^+_{(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)})$ تركيزه المولي: $C_2 = 16\ mmol\backslash L$ وبوجود وفرة من حمض الكبريت المركز. تنمذج التحول الحاصل بالمعادلة التالية:

$$3H_2C_2O_{4(aq)} + Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} = 6CO_{2(g)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O$$

1- أ/ حدد الثنائيتان (Ox/Red) المشاركتين في التفاعل.
ب/ أنشئ جدول تقدم التفاعل، ثم حدد المتفاعل المحد.

2- البيان يمثل تغيرات التركيز المولي لحمض الأوكساليك بدلالة الزمن (الشكل-1).

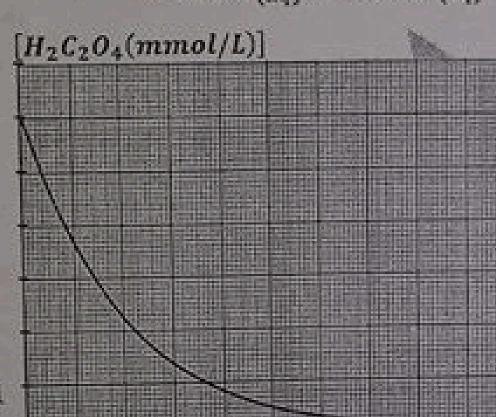
أ/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل.

ب/ بيّن أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل في أي لحظة تكتب بالعلاقة:

$$v = -\frac{1}{3} \times \frac{d[H_2C_2O_4]}{dt}$$

ج/ احسب قيمة السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظة: $t = 12min$.

3- عرف زمن نصف التفاعل، ثم احسبه.



تصحيح التمرين 32:

1/أ-تحديد الثنائيات:

لدينا:

$$H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \text{(معادلة الأكسدة)}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad \text{(معادلة الإرجاع)}$$

ومنه الثنائيتين هما: $(CO_2/H_2C_2O_4)$; $(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$

1/ب-جدول تقدم التفاعل:

المعادلة		$3H_2C_2O_4$	$+ Cr_2O_7^{2-}$	$+ 8H^+$	$= 2Cr^{3+}$	$+ 6CO_2$	$+ 7H_2O$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)					
ابتدائية	$x = 0$	n_1	n_2	بوفرة	0	0	بوفرة
انتقالية	x	$n_1 - 3x$	$n_2 - x$	بوفرة	$2x$	$6x$	بوفرة
نهائية	x_f	$n_1 - 3x_f$	$n_2 - x_f$	بوفرة	$2x_f$	$6x_f$	بوفرة

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 12 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} = 0.6 \times 10^{-3}\ mol$$
$$n_2 = C_2 \times V_2 = 16 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 0.8 \times 10^{-3}\ mol$$

تحديد المتفاعل المحد:

$$\begin{cases} n_1 - 3x_{max} = 0 \\ n_2 - x_{max} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_{max} = 0,2 \times 10^{-3} mol \\ x_{max} = 0,8 \times 10^{-3} mol \end{cases}$$

ومنه: $x_f = 0.2 \times 10^{-3} mol$ ومنه المتفاعل المحد هو: $H_2C_2O_4$

2/أ-تعريف السرعة الحجمية:

هي مقدار تغير تقدم التفاعل لواحد لتر من المحلول خلال وحدة زمن تعطى العبارة: $V_V = \frac{1}{v} \times \frac{dx}{dt}$

ب-لنبين أن: $V = -\frac{1}{3} \times \frac{d[H_2C_2O_4]}{dt}$

من جدول التقدم: $n(H_2C_2O_4) = n_1 - 3x$ و منه $x = \frac{n - n_{H_2C_2O_4}}{3}$

بالتعويض نجد : $V_v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$ $V_v = \frac{1}{v} \times \frac{d(n_1 - n_{H_2C_2O_4})}{3}$ ← $V_v = \frac{1}{3v} \times \frac{d(-n_{H_2C_2O_4})}{dt}$

$V_v = \frac{-1}{3v} \times \frac{d(n_{H_2C_2O_4})}{dt}$ ⇐ $V_v = \frac{-1}{3v} \times \frac{d[H_2C_2O_4] \times v}{dt}$

$$V_V = -\frac{1}{3} \times \frac{d[H_2C_2O_4]}{dt}$$

ج-حساب قيمتها عند $t = 12min$:

$$V_V = -\frac{1}{3} \times \left(\frac{(1,3 - 2,9) \times 10^{-3}}{12 - 0}\right) = 4,4 \times 10^{-5}\ mol/l.min$$

3/زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي.

حسابه: لدينا من جدول التقدم:

$$n(H_2C_2O_4) = n_1 - 3x \Rightarrow [H_2C_2O_4] = \frac{n_1 - 3x}{V_T}$$

$$[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = \frac{n_1 - 3x_{t_{1/2}}}{V_T}$$

$$V_T = V_1 + V_2$$

$$[H_2C_2O_4]_{t_{1/2}} = \frac{n_1 - 3\frac{x_f}{2}}{V_T} = \frac{0.6 \times 10^{-3} - 3\left(\frac{0.2 \times 10^{-3}}{2}\right)}{10^{-1}} = 3 \times 10^{-3}\ mol/l$$

بإسقاط هذه القيمة نجد: $t_{1/2} = 5.6\ min$

التمرين 33: بكالوريا 2013 رياضيات الموضوع 2

كتب على قارورة ماء جافيل المعلومات التالية:

- يحفظ في مكان بارد معزولا عن الأشعة الضوئية.
- لا يمزج مع منتوجات أخرى.
- بملامسته لمحلول حمضي ينتج غاز سام.

إن ماء جافيل منتوج شائع، يستعمل في التنظيف والتطهير. نحصل على ماء جافيل مع تفاعل غاز ثنائي الكلور Cl_2 مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ يتمذج هذا التحول بالمعادلة (1):

$$Cl_{2(g)} + 2HO^-_{(aq)} = ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \dots\dots\dots (1)$$

يتفكك ماء جافيل ببطء في الشروط العادية وفق المعادلة (2):

$$2ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

أما في وسط حمضي يتمذج التفاعل وفق المعادلة (3):

$$ClO^-_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \dots\dots\dots\dots (3)$$

1- أنجز جدولا لتقدم التفاعل المنمذج وفق المعادلة (2).

2- اعتمادا على البيانين (الشكل-8)، المعبرين عن تغيرات تركيز شوارد $ClO^-_{(aq)}$ في التفاعل المنمذج بالمعادلة (2) بدلالة الزمن.

أ/ استنتج تركيز شوارد $ClO^-_{(aq)}$ في اللحظة: $t = 8semaines$ من أجل درجتي الحرارة: $\theta_1 = 30°C$ و $\theta_2 = 40°C$.

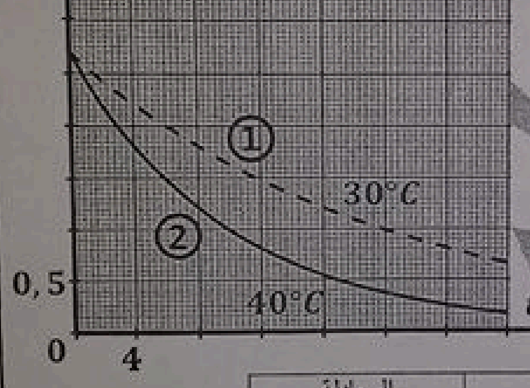
ب/ عرف السرعة الحجمية للتفاعل، وبين أنّ عبارتها تكتب بالشكل التالي: $v(t) = -\frac{1}{2}\times\frac{d[ClO^-]}{dt}$.

ج/ احسب قيمة السرعة الحجمية في اللحظة: $t = 0$ من أجل درجتي الحرارة: $\theta_1 = 30°C$ و $\theta_2 = 40°C$.

د/ هل النتائج المحصل عليها في السؤالين (2-أ) و(2-ج) تبرر المعلومة "يحفظ في مكان بارد"؟ علل.

3- عرف زمن نصف التفاعل، ثمّ جد قيمته انطلاقا من المنحنى (2)، علما أن التفكك تام.

4- أعط رمز واسم الغاز السام المشار على القارورة.



تصحيح التمرين 33:

1/إنشاء جدول التقدم للمعادلة (2):

المعادلة		$2ClO^- = 2Cl^- + O_2$		
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)		
ابتدائية	$x = 0$	n_0	0	0
انتقالية	x	$n_0 - 2x$	$2x$	x
نهائية	x_f	$n_0 - 2x_f$	$2x_f$	x_f

2/أ-تركيز شوارد (ClO^-) في اللحظة $t = 8\ semaines$

- عند $\theta_1 = 30°C$: $[ClO^-] = 1.8\ mol/l$
- عند $\theta_2 = 40°C$: $[ClO^-] = 1.4\ mol/l$

ب-تعريف السرعة الحجمية للتفاعل:

هي مقدار تغير تقدم التفاعل لواحد لتر من المحلول خلال وحدة زمن تعطى العبارة: $V_V = \frac{1}{v}\times\frac{dx}{dt}$

ب-لنبين أن: $V = -\frac{1}{2}\times\frac{d[ClO^-]}{dt}$

من جدول التقدم: $n(ClO^-) = n_0 - 2x \Leftarrow 2x = n_0 - n(ClO^-) \Leftarrow x = \frac{n_0}{2} - \frac{n(ClO^-)}{2}$

Tél :0550-68-69-07

$$V_{Vol} = \frac{1}{V} \times \frac{-1}{2} \times \frac{d(n(ClO^-))}{dt} \Leftarrow V_{Vol} = \frac{1}{V} \times \frac{d(\frac{n_0}{2} - \frac{n(ClO^-)}{2})}{dt}$$

$$V_{Vol} = \frac{-1}{2} \times \frac{d([ClO^-])}{dt} \Leftarrow V_{Vol} = \frac{1}{V} \times \frac{-1}{2} \times \frac{d([ClO^-] \times V)}{dt}$$

ج-حساب السرعة الحجمية عند $t=0$:

من أجل $\theta = 30°C$: $V_V = -\frac{1}{2} \times \left(\frac{0-2.7}{14-0}\right) = 9,6 \times 10^{-2} mol/l.semaine$

من أجل $\theta = 40°C$: $V_V = -\frac{1}{2} \times \left(\frac{0-2.7}{8-0}\right) = 16.8 \times 10^{-2} mol/l.semaine$

د-النتائج المحصل عليها في السؤالين المذكورين تبرر المعلومة المذكورة لأن زيادة درجة الحرارة تسرع تفكك شوارد ClO^- إلى Cl^- و O_2 (درجة الحرارة عامل حركي)

3/تعريف زمن نصف التفاعل : هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه الأعظمي.

- إيجاد قيمته بيانيا: (المنحنى 2): من البيان نجد:

$$[ClO^-]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[ClO^-]_0}{2} = \frac{2.7}{2} = 1.35\ mol/l$$

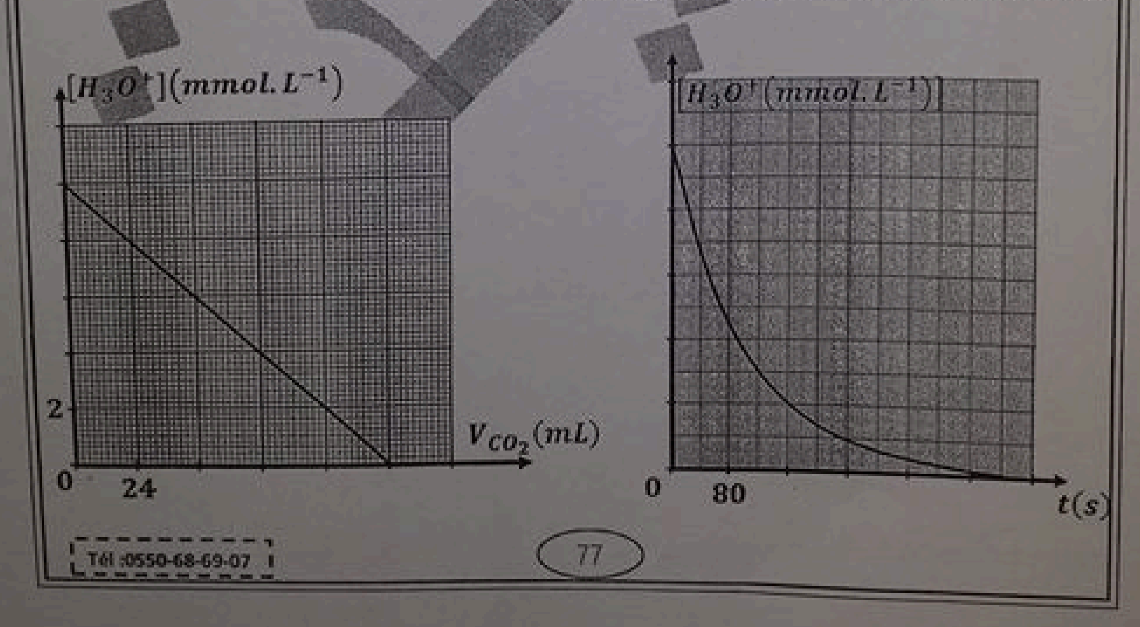
بإسقاط هذه القيمة نجد: $t_{1/2} = 7.6\ semaines$

4/رمز الغاز Cl_2 واسمه: غاز الكلور (هو غاز خانق سام لونه أخضر)

التمرين 34: بكالوريا 2014 رياضيات الموضوع 1

من أجل المتابعة الزمنية لتحول كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ الصلبة مع حمض كلور الماء $(H_3O^+ + Cl^-)_{aq}$، الذي ينمذج بمعادلة التفاعل التالية: $CaCO_{3(s)} + 2H_3O^+_{(aq)} = Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

نضع في دورق حجما V من حمض كلور الماء تركيزه المولي c ونضيف إليه $2g$ من كربونات الكالسيوم، يسمح تجهيز مناسب بقياس حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون V_{CO_2} المنطلق عند لحظات مختلفة، تمت معالجة النتائج المحصل عليها بواسطة برمجية خاصة ، فأعطت المنحنيين المرافقين للشكلين -1 و -2.



1- أنجز جدولا لتقدم التفاعل.

2- اثبت أن التركيز المولي لشوارد $H_3O^+_{(aq)}$ في أي لحظة يعطى بالعلاقة: $[H_3O^+] = c - \frac{2V_{CO_2}}{V.V_M}$

حيث V_M الحجم المولي للغازات. (نعتبر: $V_M = 24L.mol^{-1}$)

3- بالاعتماد على المنحنى الموافق للشكل -1 جد:

أ/ كلا من التركيز المولي الابتدائي c للمحلول الحمضي وحجم الوسط التفاعلي V.

ب/ القيمة النهائية لتقدم التفاعل واستنتج المتفاعل المحد.

4- المنحنى $[H_3O^+] = f(t)$ الموضح في الشكل -2 ينقصه سلم الرسم الخاص بالتركيز $[H_3O^+]$.

أ/ حدّد السلم الناقص في الرسم.

ب/ احسب السرعة الحجمية للتفاعل عند اللحظة $t = 80s$.

ج/ جد من المنحنى زمن نصف التفاعل وحدد أهميته

يعطى: $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$، $M(Ca) = 40\ g.mol^{-1}$، $M(C) = 12\ g.mol^{-1}$

تصحيح التمرين 34:

1-جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$CaCO_{3(s)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ =	$Ca^{2+}_{(aq)}$ +	$CO_{2(g)}$ +	$3H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
$t = 0$	$x = 0$	$n_1 = \frac{m}{M} = 0,02$	$n_2 = c.V$	0	0	بزيادة
$t > 0$	$x > 0$	$n_1 - x$	$c.V - 2x$	x	x	بزيادة
$t\infty$	x_f	$n_1 - x_f$	$c.V - 2x_f$	x_f	x_f	بزيادة

2-إثبات العلاقة: $[H_3O^+] = c - \frac{2V_{CO_2}}{V.V_m}$

من جدول تقدم التفاعل: $\begin{cases} n_{H_3O^+} = C.V - 2x \\ n_{CO_2} = x \end{cases} \Rightarrow n_{H_3O^+} = C.V - 2.n_{CO_2}$

$$[H_3O^+] \times V = C.V - 2\left(\frac{V_{CO_2}}{V_M}\right)$$

$$[H_3O^+] = c - \frac{2V_{CO_2}}{V.V_m}$$

3-أ/ إيجاد c: لدينا بيانيا: $[H_3O^+] = a.V_{CO_2} + b$ و لدينا نظريا: $[H_3O^+] = -\frac{2}{V.V_m}V_{CO_2} + c$

بالمطابقة نجد: $c = b = 10\ mmol.L^{-1}$

-إيجاد قيمة الحجم V: بالمطابقة أيضا نجد: $a = -\frac{2}{V.V_m} \rightarrow V = -\frac{2}{a.V_m}$ حيث a قيمة ميل المنحنى

حساب a: $a = \frac{\Delta([H_3O^+])}{\Delta V_{CO_2}} = -0,0833\ mol.L^{-1}$ ومنه: $V = 1L$.

ب-المتفاعل المحد وقيمة x_f:

المتفاعل المحد H_3O^+ (الاعتماد على البيان أو جدول التقدم) و $x_f = 5 \times 10^{-3} mol$

4- أ- تحديد السلم الناقص في الرسم:

لما $t = 0$: $c = [H_3O^+]_0 = 10\ mmol.L^{-1}$ ومن البيان -2- نجد أن هذه القيمة ممثلة بـ $5cm$
ومنه: $1cm \rightarrow 2mmol.L^{-1}$

ب- حساب السرعة الحجمية لما $t = 80s$:

$$V_{VOL(80s)} = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2}\times\frac{d[H_3O^+]}{dt} = [0{,}015\ \ ;\ \ 0{,}025]\ mmol.L^{-1}.S^{-1}$$

جـ/ تحديد زمن نصف التفاعل: $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2} \Rightarrow [H_3O^+]_{t_{1/2}} = \frac{[H_3O^+]_0}{2} = 5\ mmol.L^{-}.s^{-1}$

بإسقاط هذه القيمة على البيان -2 نجد: $t_{1/2} = 56\ s$ ، تقبل القيم $(50s - - - 60s)$

أهميته: المقارنة بين تفاعلين من ناحية السرعة.

-تحديد القيمة التقريبية لمدة التفاعل (من $4t_{1/2}$ إلى $7t_{1/2}$)

التمرين 35: بكالوريا 2014 علوم الموضوع 1

لدراسة حركية التفاعل الكيميائي البطيء والتام بين الماء الأكسجيني $H_2O_{2(aq)}$ ومحلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ في وسط حمضي و المنمذج بالمعادلة:

$$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

مزجنا في بيشر عند اللحظة $t = 0$ ودرجة الحرارة $25°C$ ، حجما $V_1 = 100\ mL$ من محلول الماء الأكسجيني تركيزه المولي $c_1 = 4.5\times10^{-2}mol.L^{-1}$ مع حجم $V_2 = 100mL$ من محلول يود البوتاسيوم تركيزه المولي $c_2 = 6.0\times10^{-2}mol.L^{-1}$ وبضع قطرات من محلول حمض الكبريت المركز $\left(2H_3O^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4\ (aq)}\right)$.

I. 1. اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع.

-1 احسب كميتي المادة $n_0(H_2O_2)$ للماء الأكسجيني و $n_0(I^-)$ لشوارد اليود في المزيج الابتدائي.

-2 أعد كتابة جدول التقدم للتفاعل وأكمله.

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)}$	$+ 2I^-_{(aq)}$	$+ 2H_3O^+_{(aq)}$	$= I_{2(aq)}$	$+ 4H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	0			بوفرة		بوفرة
انتقالية	x					
نهائية	x_f				3×10^{-3}	

استنتج المتفاعل المحد.

II. لتحديد كمية ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ المتشكلة في لحظات زمنية مختلفة، نأخذ في كل مره نفس الحجم من المزيج التفاعلي ونضع فيه (ماء + جليد) وبضع قطرات من صمغ النشاء ونعايره بمحلول لثيوكبريتات الصوديوم $\left(2Na^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{3\ (aq)}\right)$ معلوم التركيز.

معالجة النتائج المتحصل عليها مكنتنا من رسم المنحنى $x = f(t)$ الممثل لتطور تقدم التفاعل الكيميائي المدروس في المزيج الأصلي بدلالة الزمن (الشكل -1)

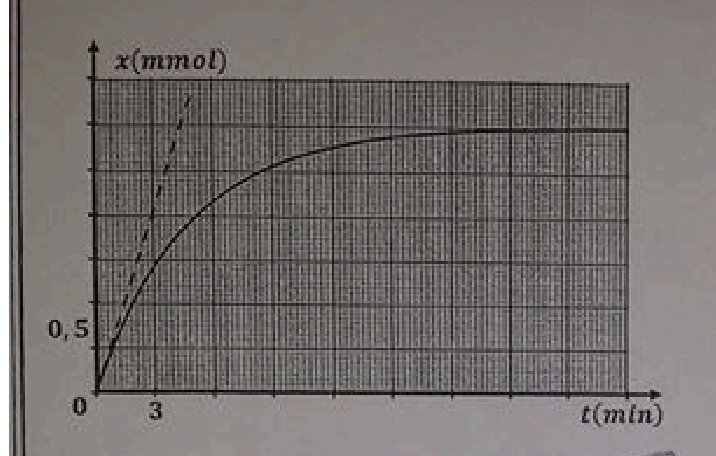
أ/ ما الهدف من إضافة الماء والجليد؟

ب/ ضع رسما تخطيطيا للتجهيز التجريبي المستخدم في عملية المعايرة.

1- أ/ عرف واكتب عبارة السرعة الحجمية للتفاعل.

ب/احسب السرعة الحجمية للتفاعل في اللحظتين $t_0 = 0$ و $t_1 = 9min$.

ج/ عبر عن سرعة اختفاء شوارد $I^-_{(aq)}$ بدلالة السرعة الحجمية للتفاعل واحسب قيمتها في اللحظة t_1.



تصحيح التمرين 35:

I. 1) المعادلتان النصفيتان:

$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- = 4H_2O$$
$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

2) كميات المادة الابتدائية $n_0(H_2O_2)$ و $n_0(I^-)$:

$$\begin{cases} n_0(H_2O_2) = C_1.V_1 = 4{,}5 \times 10^{-3} mol \\ n_0(I^-) = C_2.V_2 = 6{,}0 \times 10^{-3} mol \end{cases}$$

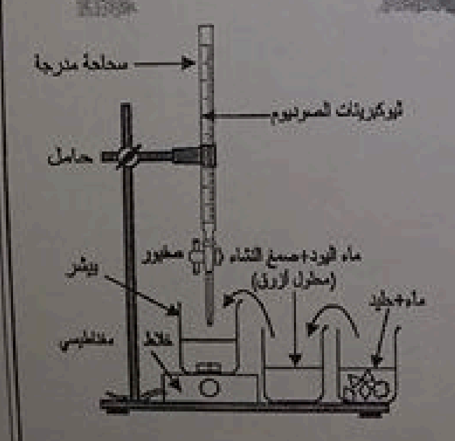
3) جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$H_2O_{2(aq)}$ +	$2I^-_{(aq)}$ +	$2H_3O^+_{(aq)}$ =	$I_{2(aq)}$ +	$4H_2O_{(l)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة (mol)				
ابتدائية	0	$4{,}5 \times 10^{-3}$	$6{,}0 \times 10^{-3}$	بوفرة	0	بوفرة
انتقالية	x	$4{,}5 \times 10^{-3} - x$	$6{,}0 \times 10^{-3} - 2x$	بوفرة	x	بوفرة
نهائية	x_f	$1{,}5 \times 10^{-3}$	0	بوفرة	3×10^{-3}	بوفرة

من الجدول وفي الحالة النهائية لدينا: $n_f(I^-) = 0$ ومنه شوارد اليود $I^-_{(aq)}$ هي المتفاعل المحد.

II- 1-أ/ التوقيف الآني لتفاعل تشكل ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ في اللحظة المعتبرة t.

ب/ لاحظ الشكل.



2-أ/ السرعة الحجمية هي سرعة التفاعل في وحدة الحجوم. عبارتها:

$$V_{vol} = \frac{1}{V}.v(t) = \frac{1}{V}.\frac{dx(t)}{dt}$$

ب- بيانيا:

$$\begin{cases} V_{vol}(0\ min) = 3{,}33 \times 10^{-3} mol.min^{-1}.L^{-1} \\ V_{vol}(9\ min) = 0{,}55 \times 10^{-3} mol.min^{-1}.L^{-1} \end{cases}$$

ج/ $V(I^-) = 2V.V_{Vol}$

$$V(I^-)_{(9\ min)} = 0{,}22 \times 10^{-3} mol.min^{-1}$$

التمرين 36: بكالوريا 2015 علوم الموضوع 1

عند اللحظة $t = 0$ نمزج حجما $V_1 = 50mL$ من محلول برمنغنات البوتاسيوم $(K^+ + MnO_4^-)$ المحمض تركيزه المولي $C_1 = 0.2\ mol/L$ وحجما $V_2 = 50mL$ من محلول لحمض الأوكساليك $H_2C_2O_4$ تركيزه المولي $C_2 = 0.6mol/L$. تعطى الثنائيات (Ox/Red) الداخلة في التفاعل: $\left(CO_{2(aq)}/H_2C_2O_{4(aq)}\right)$ و $\left(MnO_4^-{}_{(aq)}/Mn^{2+}{}_{(aq)}\right)$.

1- أعط تعريف لكل من المؤكسد والمرجع.

2- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع واستنتج معادلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية.

3- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

4- هل المزيج الابتدائي في الشروط الستوكيومترية للتفاعل؟

5- لمتابعة تطور التفاعل نسجل خلال كل دقيقة التركيز المولي للمزيج بشوارد البرمنغنات MnO_4^- في الجدول التالي:

$t(min)$	0	1	2	3	4	5	6	7
$[MnO_4^-](\times 10^{-3}mol.L^{-1})$	100	98	92	60	30	12	5	3

أ/ احسب التركيز المولي الابتدائي لـ MnO_4^- و $H_2C_2O_4$ في المزيج.

ب/ بين أن التركيز المولي $[Mn^{2+}]$ عند اللحظة (t) يعطى بالعلاقة: $[Mn^{2+}](t) = \frac{C_1}{2} - [MnO_4^-](t)$.

ج/ ارسم منحنى تغيرات $[MnO_4^-]$ بدلالة الزمن على ورقة ميليمترية ترفق مع ورقة الإجابة.

د/ أوجد عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[MnO_4^-](t)$ ثم احسب قيمتها عند اللحظة $t = 2\ min$.

تصحيح التمرين 36:

1- **المؤكسد:** كل فرد كيميائي يكتسب إلكتروناً أو أكثر خلال تفاعل كيميائي.

المرجع: كل فرد كيميائي يتخلى عن إلكترون أو أكثر خلال تفاعل كيميائي.

2- م.ن.للأكسدة: $H_2C_2O_4(aq) = 2CO_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$

م.ن.للإرجاع: $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- = Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(\ell)$

معادلة الأكسدة – إرجاع:

$$5\ H_2C_2O_{4(aq)} + 2MnO_4^-{}_{(aq)} + 6H^+{}_{(aq)} = 10CO_{2(aq)} + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(\ell)$$

3- جدول التقدم:

المعادلة	$5\ H_2C_2O_4(aq)$	$+ 2MnO_4^-(aq)$	$+ 6H^+(aq)$	$= 10CO_2(aq)$	$+ 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(\ell)$	
ح.ابتدائية	C_2V_2	C_1V_1	-	0	0	بزيادة
ح.انتقالية	C_2V_2-5x	C_1V_1-2x	-	$10x$	$2x$	بزيادة
ح.نهائية	$C_2V_2-5x_f$	$C_1V_1-2x_f$	-	$10x_f$	$2x_f$	بزيادة

4- المزيج ليس ستوكيومتري لأن: $\frac{C_1V_1}{2} = 5\ mmol$ و $\frac{C_2V_2}{5} = 6\ mmol$

و منه: $\frac{C_1V_1}{2} \neq \frac{C_2V_2}{5}$

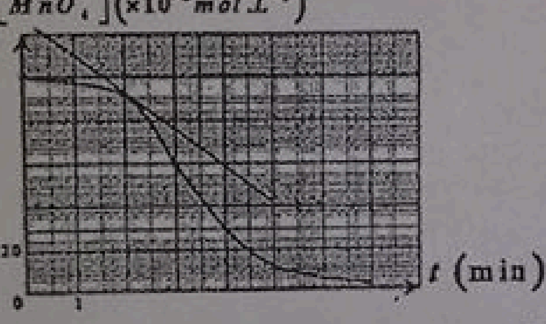
5- أ- $[MnO_4^-]_0 = \frac{C_1V_1}{V_1+V_2} = 0,1\ mol.L^{-1}$ ، $[H_2C_2O_4]_0 = \frac{C_2V_2}{V_1+V_2} = 0,3\ mol.L^{-1}$

ب/ إثبات العلاقة:

$$[MnO_4^-] = \frac{C_1V_1 - 2x}{V_T} = \frac{C_1V_1}{V_T} - \frac{2x}{V_T} \quad , \quad [Mn^{2+}] = \frac{2x}{V_T}$$

حيث: $V_T = 2 \cdot V_1$ ومنه : $[Mn^{2+}](t) = \frac{C_1}{2} - [MnO_4^-](t)$

جـ- رسم المنحنى:



د- السرعة الحجمية للتفاعل:

$$V_{vol} = -\frac{1}{2} \times \frac{d[MnO_4^-]}{dt}$$

$V_{vol} \in [7,3\ ;\ 8,3] \times 10^{-3} mol.L^{-1}.min^{-1}$

التمرين 37: بكالوريا 2016 رياضيات الموضوع 2

نريد إجراء متابعة زمنية لتحول كيميائي بين الألمنيوم Al ومحلول حمض كلور الماء $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$ الذي ينمذج بتفاعل كيميائي تام معادلته:

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} = 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

نضع في حوجلة قطعة من الألمنيوم Al كتلتها m_0 مملغمة ثم نضيف إليها في اللحظة $t = 0$ الحجم $V = 100\ mL$ من محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي C.

لمتابعة تطور التفاعل الكيميائي عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت، نسجل في كل لحظة t حجم غاز الهيدروجين المنطلق، ثم نستنتج كتلة الألمنيوم المتبقية، وندون النتائج في الجدول التالي:

$t(min)$	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
$m(g)$	4.05	2.84	2.27	1.94	1.78	1.70	1.64	1.62	1.62

1- أ/ ارسم على ورق ميليمتري منحنى تغيرات الكتلة $m(t)$ للألمنيوم المتبقي بدلالة الزمن باعتماد السلم: $1cm \rightarrow 0.5g$ ، $1cm \rightarrow 1min$.

ب/ حدد المتفاعل المحد.

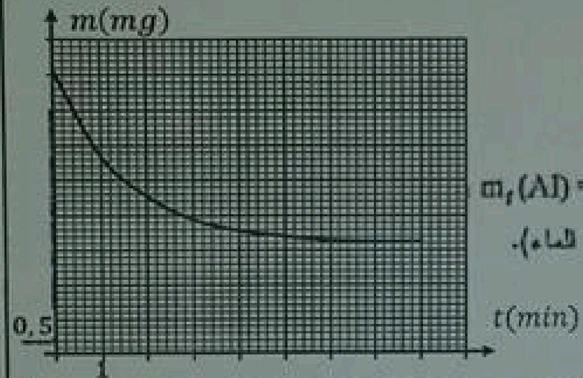
2- أ/ أنشئ جدول تقدم التفاعل الحادث.

ب/ احسب كميات المادة الابتدائية $n_0(Al)$ و $n_0(H_3O^+)$ للمتفاعلات ثم استنتج التركيز المولي C لمحلول حمض كلور الماء. تعطى الكتلة المولية للألمنيوم $M = 27\ g/mol$.

Tél :0550-68-69-07

3- بين أن كتلة الألمنيوم المتبقية في اللحظة $t = t_{1/2}$ (زمن نصف التفاعل) تعطى بالعبارة: $m_{1/2} = \frac{m_0+m_f}{2}$
حيث m_f هي كتلة الألمنيوم المتبقية في الحالة النهائية. استنتج بيانيا قيمة $t_{1/2}$.

4- بين أن عبارة السرعة الحجمية للتفاعل تعطى بـ: $v_v = -\frac{1}{2VM}\frac{dm(t)}{dt}$
احسب قيمتها في اللحظة $t = 3min$.



تصحيح التمرين 37:

1- أ- رسم المنحنى البياني

ب- المتفاعل المحد : يتبقى من الألمنيوم كتلة $m_f(Al) = 1,62g$
التفاعل تام والمتفاعل المحد هو H_3O^+ (حمض كلور الماء).

2- أ- جدول التقدم:

المعادلة		$2Al(s) + 6H_3O^+(aq) = 2Al^{3+}(aq) + 3H_2(g) + 6H_2O(l)$				
الحالة	التقدم	كمية المادة بالمول				
الابتدائية	0	n_0	$C.V$	0	0	بزيادة
الانتقالية	x	n_0-2x	$CV-6x$	$2x$	$3x$	بزيادة
النهائية	x_f	n_0-2x_f	$CV-6x_f$	$2x_f$	$3x_f$	بزيادة

ب- حساب كميات المادة الابتدائية:

$$n_0(Al) = \frac{m}{M} = 0,15mol$$

$$n_0(Al) - 2x_{max} = n_f(Al) \Rightarrow x_{max} = \frac{n_0(Al)-n_f(Al)}{2} = 4,5\times10^{-2}mol$$

$$n_0(H_3O^+) = CV = 6x_{max} \qquad n_0(H_3O^+) = 0,27mol$$

$$C = \frac{n_0(H_3O^+)}{V} = 2,7\ mol/L$$

3- لما $x = x_f/2$ لدينا:

$$n(Al)_{\frac{1}{2}} = n_0(Al) - 2x(t) = n_0(Al) - \frac{2x_f}{2}$$

$$x_f = \frac{n_0(Al) - n(Al)_f}{2} \Rightarrow m_{t_{1/2}} = \frac{m_0 + m_f}{2}$$

من البيان نجد $t_{1/2} = 1\ min$

4- اثبات عبارة السرعة الحجمية: $v_v = \frac{1}{V}.\frac{dx}{dt}$

$$n(Al)_t = n_0 - 2x \quad ; \quad m = m_0 - 2.M.x$$

$$\frac{dm}{dt} = -2M\frac{dx}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2M}\frac{dm}{dt} \Rightarrow v_v = -\frac{1}{2VM}\frac{dm}{dt}$$

قيمة السرعة الحجمية عند اللحظة t=3min: من البيان أو بحسابها من الجدول بين اللحظتين 2min و 4min نقبل النتائج المحصورة في المجال: $[0.042 : 0.046]\ mol.min^{-1}.L^{-1}$

التمرين 38: بكالوريا 2016 علوم الموضوع 1

لأجل إجراء دراسة حركية للتحول الكيميائي التام و البطيء بين محلول يود البوتاسيوم $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$ والماء الأكسجيني $H_2O_{2\,(aq)}$ لهما نفس التركيز المولي $C = 0.1 mol/L$ ، نحضر في اللحظة $t = 0$ وعند نفس درجة الحرارة المزيجين التاليين:

المزيج الأول: $4mL$ من $H_2O_{2\,(aq)}$ و $36mL$ من $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$

المزيج الأول: $2mL$ من $H_2O_{2\,(aq)}$ و $20mL$ من $(K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)})$

نضيف لكل مزيج كمية الماء المقطر وقطرات من حمض الكبريت المركز، فيصبح حجم المزيج التفاعلي لكل منهما $V = 60\ mL$. ينمذج التحول الحادث في كل مزيج بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

1- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجاع، ثم استنتج الثنائيتين (Ox/Red) المشاركتين في التفاعل.

2- أ/ احسب كمية المادة الابتدائية للمتفاعلات في كل مزيج.

ب/ أنشئ جدول تقدم التفاعل الحادث في المزيج الأول.

3- البيانان (1) و (2) في الشكل-2 يمثلان على الترتيب تطور تركيز ثنائي اليود المتشكل في كل مزيج بدلالة الزمن.

أ/ احسب تركيز ثنائي اليود المتشكل في الحالة النهائية في المزيج الأول.

ب/ استنتج من البيان (1) تركيز ثنائي اليود المتشكل في الحالة اللحظة $t = 30min$.

ج/ هل يتوقف التفاعل في المزيج (1) عند $t = 30min$؟ علّل.

4- أ/ أوجد عبارة السرعة الحجمية لتشكل ثنائي اليود بدلالة التركيز $[I_2]$.

ب/ احسب السرعة الحجمية للتفاعل في كلا المزيجين عند اللحظة $t = 10min$.

ماذا تستنتج؟

Tél :0550-68-69-07

تصحيح التمرين 38: (الأستاذ قزوري)

-1

$2I^- = I_2 + 2e^-$

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$

I_2/I^-

H_2O_2/H_2O

-2 أ/

المزيج الأول:

$n(H_2O_2) = 4\times10^{-3}\times0{,}1 = 4\times10^{-4}\ mol$

$n(I^-) = 36\times10^{-3}\times0{,}1 = 36\times10^{-4}\ mol$

المزيج الثاني:

$n(H_2O_2) = 2\times10^{-3}\times0{,}1 = 2\times10^{-4}\ mol$

$n(I^-) = 20\times10^{-3}\times0{,}1 = 20\times10^{-4}\ mol$

ب/

H_2O_2	$+\ 2I^-$	$+\ 2H^+$	$=\ I_2$	$+\ 2H_2O$
4×10^{-4}	36×10^{-4}	–	0	–
$4\times10^{-4}-x$	$36\times10^{-4}-2x$	–	x	–
$4\times10^{-4}-x_m$	$36\times10^{-4}-2x_m$	–	x_m	–

-3 أ/

$x_m = 4\times10^{-4} = n(I_2)$

$$[I_2]_m = \frac{n(I_2)}{V_s} = \frac{4\times10^{-4}}{60\times10^{-3}}$$

$[I_2]_m = 6{,}7\times10^{-3}\ mol/L$

ب/ من البيان (1) عند $t=30mn$:

$[I_2]_{30} = 6{,}2\times10^{-3}\ mol/L$

جـ/ بما أن $[I_2]_{30} < [I_2]_m$

اذن التفاعل في المزيج (1) لم ينته عند $t=30mn$.

-4 أ)

$$v_{vol}(I_2) = \frac{1}{V_s}\cdot\frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{n(I_2)}{V_s}\right) = \frac{d[I_2]}{dt}$$

ب/

$$v_{vol} = \frac{1}{V_s}\cdot\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V_s}\cdot\frac{dn(I_2)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

المزيج الأول:

$$v_{vol} = \frac{2{,}5\times10^{-3}}{10} = 2{,}5\times10^{-4}\ mol.L^{-1}mn^{-1}$$

المزيج الثاني:

$$v_{vol} = \frac{1{,}5\times10^{-3}}{2{,}5\times5} = 1{,}2\times10^{-4}\ mol.L^{-1}mn^{-1}$$

السرعة الحجمية في المزيج الأول أكبر

التعليل: التراكيز الإبتدائية في المزيج الأول أكبر منها في المزيج الثاني.
(كمية المادة أكبر والحجم متساوي).

• **ملاحظة:**
الأصل في السؤال 4- أ/
أوجد عبارة السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة $[I_2]$.

Tél :0550-68-69-07

التمرين 39: بكالوريا 2016 علوم الموضوع 2

نحضر ماء جافيل من تفاعل ثنائي الكلور $Cl_2(g)$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم $\left(Na^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}\right)$ بتحول كيميائي تام ينمذج بمعادلة التفاعل التالية:

$$Cl_{2(g)} + 2OH^-{}_{(aq)} = ClO^-{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

1- تُعَرَّف الدرجة الكلوروميترية $(°Chl)$ بأنها توافق عدد لترات غاز ثنائي الكلور في الشرطين النظاميين اللازم استعمالهما لتحضير لتر واحد من ماء جافيل. بين أن: $°Chl = C_0 . V_M$

حيث $V_M = 22.4\ L.mol^{-1}$ هو الحجم المولي للغاز وC_0 هو التركيز المولي لماء جافيل.

2- نأخذ عينة (A) من ماء جافيل المحفوظ عند درجة الحرارة $20°C$ تركيزه المولي بشوارد الهيبوكلوريت ClO^- هو C_0، ونمددها 4 مرات ليصبح تركيزه المولي C_1. نأخذ منها حجما $V_1 = 2mL$ ونضيف إليها كمية كافية من يود البوتاسيوم $\left(k^+{}_{(aq)} + I^-{}_{(aq)}\right)$ في وسط حمضي، فيتشكل ثنائي اليود $I_2{}_{(aq)}$ وفق تفاعل تام ينمذج بالمعادلة التالية:

$$ClO^-{}_{(aq)} 2I^-_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

نعاير ثنائي اليود المتشكل في نهاية التفاعل بمحلول ثيوكبريتات $\left(2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}\right)$ تركيزه بالشوارد $S_2O_3^{2-}$ هو $C_2 = 10^{-1}mol.L^{-1}$ بوجود كاشف ملون (صمغ النشا أو التيودان) فيكون الحجم ثيوكبريتات الصوديوم المضاف عند التكافؤ $V_E = 20mL$. تعطى الثنائيتين (Ox/Red) الداخلتين في تفاعل المعايرة: $\left(I_{2(aq)}/I^-{}_{(aq)}\right)$ و $\left(S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}\right)$

أ/ اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع ثم معادلة تفاعل أكسدة-إرجاع المنمذج لتحول المعايرة.

ب/ بين أن:

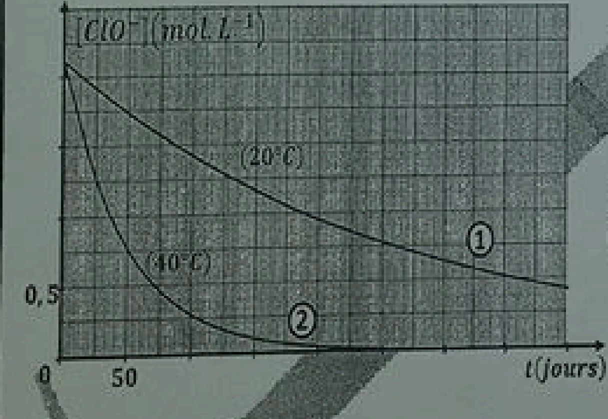
$$C_1 = \frac{C_2 . V_E}{2V_1}$$

ج/ احسب C_1 ثم استنتج C_0 و $°Chl$.

3- يتفكك ماء جافيل وفق تحول تام و بطيء، معادلته الكيميائية:

$$2ClO^-_{(aq)} = 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)}$$

يمثل الشكل المحنيين البيانيين لتغيرات تركيز شوارد ClO^- بدلالة الزمن الناتجين عن المتابعة الزمنية لتطور عينتين من ماء جافيل حضرتا بنفس الدرجة الكلوروميترية للعينة (A) عند درجتي الحرارة $20°C$ بالنسبة للعينة (1) و $40°C$ بالنسبة للعينة (2). العينتان حديثتا الصنع عند اللحظة $t = 0$.



أ/ استنتج بيانيا التركيز الابتدائي للعينتين (1) و(2) بالشوارد ClO^-.
هل العينة (A) السابقة حديثة الصنع؟

ب/ اكتب عبارة السرعة الحجمية لاختفاء شوارد ClO^- ، ثمّ احسب قيمتها في اللحظة $t = 50jours$ بالنسبة لكل عينة. قارن بين القيمتين، ماذا تستنتج؟

ج/ ماهي النتيجة التي نستخلصها من هذه الدراسة للحفاظ على ماء جافيل لمدة أطول؟

Tél :0550-68-69-07

تصحيح التمرين 39: (الأستاذ قزوري)

-1 $Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$

Cl_2	$2OH^-$	ClO^-	Cl^-	H_2O
$n(Cl_2)$	n	0	0	—
$n(Cl_2)-x_m$	$n-2x_m$	x_m	x_m	—

$°Chl = V(Cl_2)$

$n(Cl_2) - x_m = 0 \rightarrow n(Cl_2) = x_m = n(ClO^-)$

$n(ClO^-) = C_0V = C_0 \quad (V=1L)$

$V(Cl_2) = n(Cl_2) \cdot V_M = C_0V_M$

وبالتالي: $°Chl = C_0V_M$

• ملاحظة: من المفروض نبيّن أن الشاردة الفعالة في ماء جافيل هي ClO^-

-2 أ/

$I_2 + 2e^- = 2I^-$

$2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2I^-$

ب/

ClO^-	$2I^-$	$2H_3O^+$	I_2	Cl^-	$3H_2O$
C_1V_1	n	—	0	0	—
C_1V_1-x	$n-2x$	—	x	x	—
$C_1V_1-x_m$	$n-2x_m$	—	x_m	x_m	—

لدينا: $n(I_2) = x_m = C_1V_1$ في نهاية التفاعل

ومن تفاعل المعايرة لدينا:

$n(I_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2}C_2V_E$

$C_1V_1 = \frac{1}{2}C_2V_E \rightarrow C_1 = \frac{C_2V_E}{2V_1}$

جـ/ $C_1 = \frac{0,1\times 20}{4} = 0,5\,mol/L$

$C_0 = C_1 \times F = 0,5\times 4 = 2\,mol/L$

$°Chl = 2\times 22,4 = 44.8$

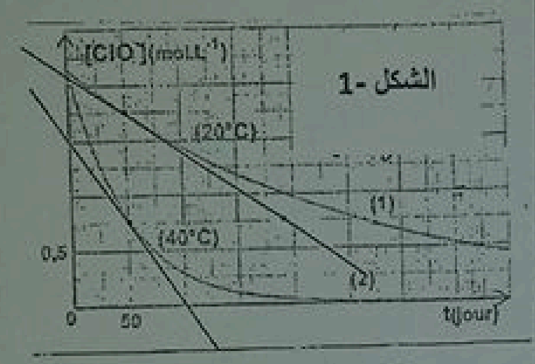
-3 أ/ العينتان لهما نفس التركيز المولي الابتدائي

$[ClO^-]_0 = 4,3\times 0,5 = 2,15\,mol/L$

العينة A السابقة ليست حديثة الصنع لأن $C_0 < [ClO^-]$

ب/

$v_{vol}(ClO^-) = -\frac{d[ClO^-]}{dt}$



العينة (1):

$v_{vol} = -\left(-\frac{2\times 0,5}{2,8\times 50}\right) = 7,14\times 10^{-3}\,mol.L^{-1}.J^{-1}$

العينة (2):

$v_{vol} = -\left(-\frac{1,5\times 0,5}{50}\right) = 1,5\times 10^{-2}\,mol.L^{-1}J^{-1}$

السرعة الحجمية لاختفاء ClO^- في العينة 2 أكبر من السرعة الحجمية لاختفاء ClO^- في العينة (1)

السبب: درجة الحرارة عامل حركي

جـ/ للحفاظ على ماء جافيل يجب وضعه في مكان بارد، أو على الأقل وضعه بعيداً عن أشعة الشمس

(حتى لاتقول لي: أتريدني أن أضع جافيل في الثلاجة؟!!)

Tél :0550-68-69-07

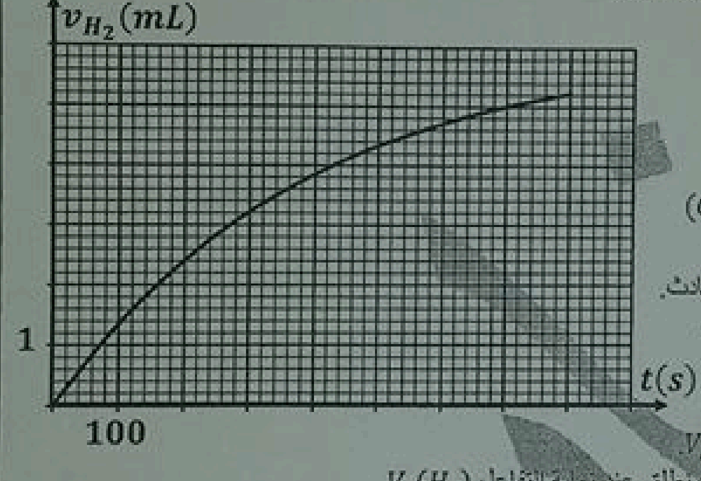
التمرين 40: البكالوريا الجزيئية 2016 علوم الموضوع 1

يتفاعل محلول حمض كلور الهيدروجين $\left(H_3O^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}\right)$ مع الألمنيوم وفق معادلة تفاعل تام منتجا غاز ثنائي الهيدروجين وشوارد الألمنيوم (Al^{3+}).

في اللحظة $t = 0$ ندخل عينة كتلتها $m = 0.810g$ من حبيبات الألمنيوم في بالون (دورق) يحتوي على حجم $V = 60mL$ من محلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولي $c = 0.180\ mol.L^{-1}$. نغلق البالون بسدادة مزودة بأنبوب انطلاق موصول بمقياس غاز مدرج ومنكس في حوض مائي لجمع الغاز الناتج وقياس حجمه في لحظات مختلفة. النتائج المحصل عليها مكنتنا من رسم البيان الممثل لتطور حجم الغاز المنطلق بدلالة الزمن $V_{H_2} = f(t)$.(الشكل-1-)

ننمذج التحول الكيميائي الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$2Al_{(s)} + 6H_3O^+_{(aq)} = 2Al^{3+}_{(aq)} + 3H_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$



1- اكتب المعادلتين النصفيتين الإلكترونيتين للأكسدة والإرجاع مع تحديد الثنائيتين (Ox/Red) المشاركتين في التفاعل

2- أ/ أنشئ جدولا لتقدم التفاعل الكيميائي الحادث.
ب/جد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} ثمّ حدد المتفاعل المحد.

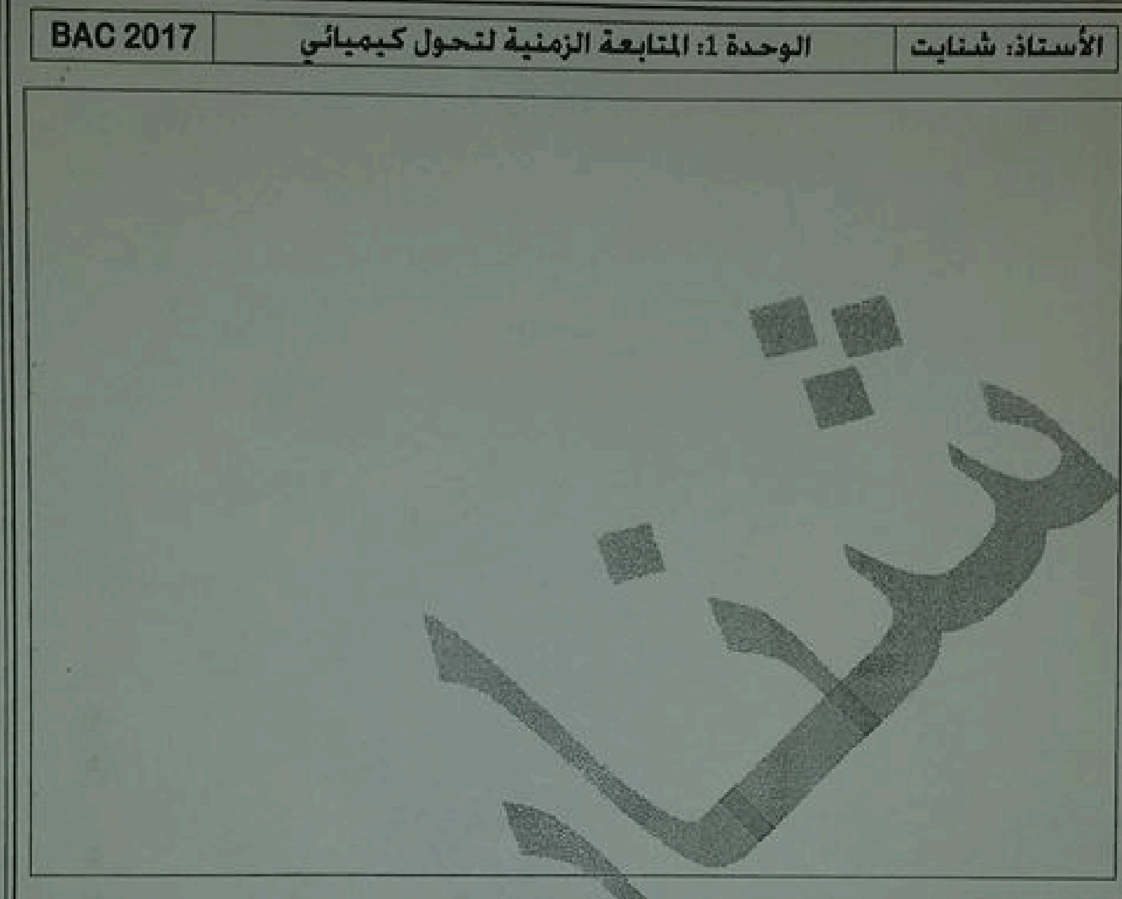
3- أ/ جد العلاقة بين تقدم التفاعل $x(t)$ وحجم غاز ثنائي الهيدروجين الناتج $V_{H_2}(t)$
ب/ استنتج حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق عند نهاية التفاعل $V_f(H_2)$.
ج/ بين أن حجم غاز ثنائي الهيدروجين المنطلق في زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يعطى بالعلاقة: $V_{H_2}(t_{1/2}) = \frac{V_f(H_2)}{2}$ ثمّ استنتج قيمة $t_{1/2}$.

4- أ/ بين أن سرعة التفاعل في اللحظة t تعطى بالعلاقة: $v = \frac{1}{3V_M}\cdot\frac{dV_{H_2}(t)}{dt}$
ب/احسب قيمة هذه السرعة في اللحظة $t = 300s$.

المعطيات: $M(Al) = 27g.mol^{-1}$، الحجم المولي في شروط التجربة $V_M = 24L.mol^{-1}$.

تصحيح التمرين 40:





التمرين 41: البكالوريا الجزيئية 2016 علوم الموضوع 2

لدراسة حركية تحول كيميائي تام، غمرنا في لحظة $t = 0$ صفيحة من النحاس كتلتها $m = 3.175\ g$ في حجم قدره $V = 200\ mL$ من محلول نترات الفضة $\left(Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3\ (aq)}\right)$ تركيزه المولي c_0. سمحت لنا متابعة تطور هذا التحول من رسم البيان الممثل في الشكل-1 الذي يعبر عن تغيرات كتلة الفضة المتشكلة بدلالة الزمن $m_{Ag} = f(t)$

معادلة التفاعل المنمذج لهذا التحول هي: $Cu_{(s)} + 2Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$

1- هل التحول الحادث سريع أم بطيء؟ برر إجابتك.

2- حدد الثنائيتين (Ox/Red) المشاركتين في التفاعل واكتب عندئذ المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع.

3- أنشئ جدولا تقدم التفاعل واحسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max}.

4- احسب c_0 التركيز المولي الابتدائي لمحلول نترات الفضة.

5- جد التركيب المولي (حصيلة المادة) في الحالة النهائية.

6- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ وحدد قيمته بيانيا.

Tél :0550-68-69-07

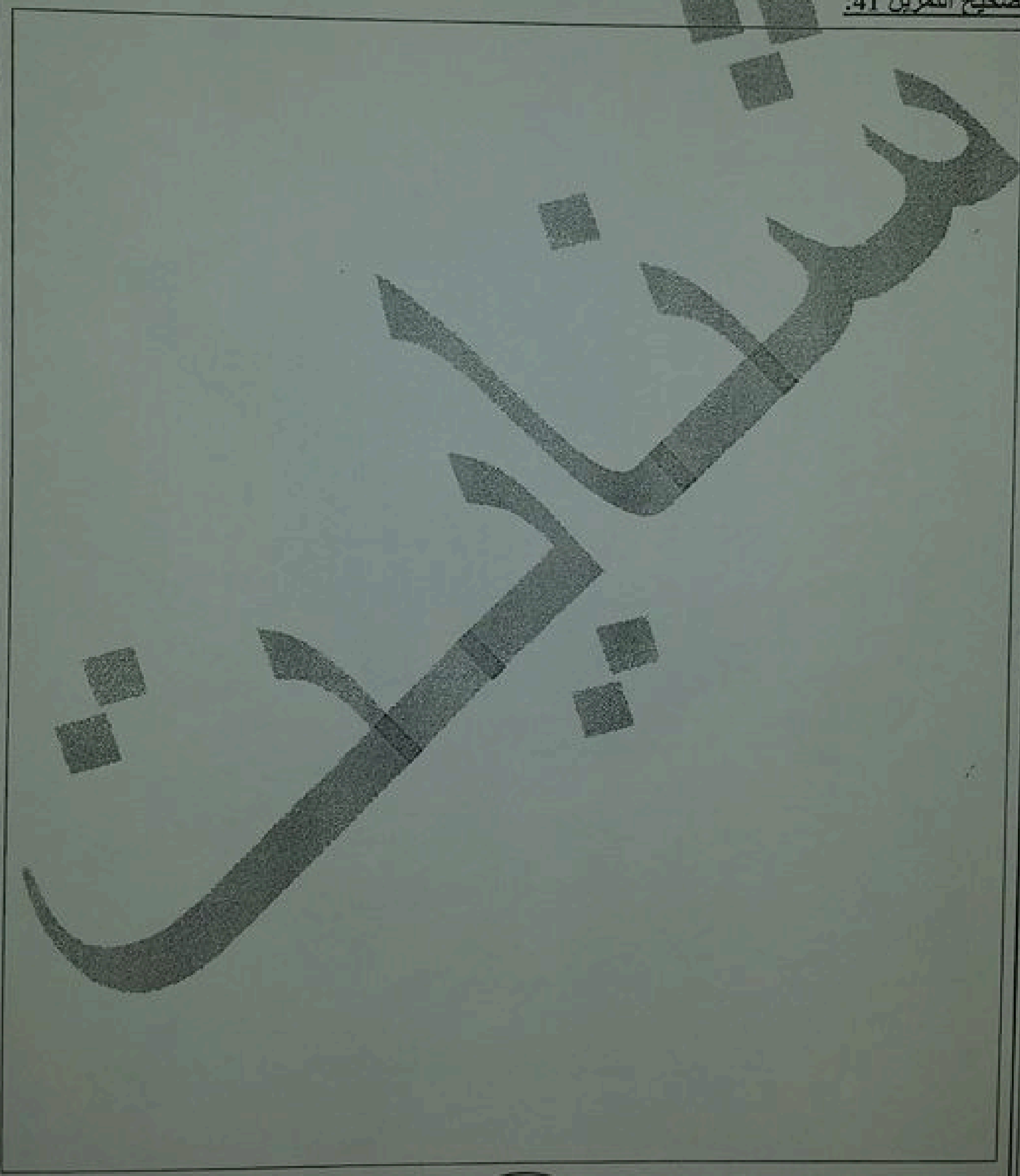
7- أ/ بين أن السرعة اللحظية لتشكل الفضة تعطى بالعبارة: $V_{Ag}(t) = \frac{1}{M_{Ag}} \cdot \frac{dm_{Ag}(t)}{dt}$

حيث: M_{Ag} الكتلة المولية للفضة.

ب/احسب سرعة التفاعل في اللحظة $t = 0$.

يعطى: $M(Ag) = 108\ g.mol^{-1}$ ، $M(Cu) = 63.5\ g.mol^{-1}$

تصحيح التمرين 41:



Tél :0550-68-69-07

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية؟

2- أنجز جدول تقدم التفاعل واحسب التقدم الأعظمي.

3- أوجد عبارة تقدم التفاعل $x(t)$ بدلالة الناقلية النوعية σ والناقلية النوعية الأعظمية σ_{max} والتقدم الأعظمي x_{max}.

4- أعط عبارة سرعة تشكل $H_3O^+_{(aq)}$ ثم احسبها في اللحظة $t = 100\ s$

5- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم أوجده.

6- ارسم كيفيا وفي نفس البيان $\sigma = f(t)$ عند $T = 50°C$.

تصحيح التمرين 53:

1- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأنه يوجد شوارد تؤثر في التفاعل: H_3O^+ و Cl^-.

2- جدول تقدم التفاعل:

الحالة	التقدم	$(CH_3)C - Cl_{(aq)}$	$2H_2O_{(aq)}$	$(CH_3)_3C - OH_{(aq)}$		$H_3O^+_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$
المعادلة		$(CH_3)C - Cl_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)} \rightarrow (CH_3)_3C - OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$					
		كميات المادة (mol)					
ابتدائية	$X = 0$	$1,85 \times 10^{-3}$	بوفرة	0		0	0
انتقالية	X	$1,85 \times 10^{-3} - X$	بوفرة	X		X	X
نهائية	X_f	$1,85 \times 10^{-3} - X_f$	بوفرة	X_f		X_f	X_f

حساب التقاعل الأعظمي: -عند نهاية التفاعل: $1,85 \times 10^{-3} - X_{max} = 0$ منه: $X_{max} = 1,85 \times 10^{-3} mol$

3- إيجاد عبارة تقدم التفاعل X_t بدلالة σ، σ_{max}، X_{max}.

لدينا عند لحظة t: $\sigma_t = [H_3O^+]\lambda_{H_3O^+} + [Cl^-]\lambda_{Cl^-}$

من جدول التقدم لدينا: $n_t(H_3O^+) = n_t(Cl^-)$ منه $[H_3O^+] = [Cl^-]$

فإن: $\sigma_t = [H_3O^+] \times (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$ أي: $\sigma_t = \frac{X_t}{V_T}(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$

منه: $$X_t = \frac{\sigma_t . V_T}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

بنفس الطريقة نجد: $X_{max} = \frac{\sigma_t . V_T}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$ منه: $\frac{X_t}{X_{max}} = \frac{\sigma_t}{\sigma_{max}}$ أي: $X_t = \frac{\sigma_t . X_{max}}{\sigma_{max}}$

4- عبارة سرعة تشكل (H_3O^+):

$v_{(H_3O^+)} = \frac{dn}{dt} n(H_3O^+) = \frac{d}{dt} x$ أي: منه: $v = \frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma_t \times X_{max}}{\sigma_{max}}\right)$: $v = \frac{X_{max}}{\sigma_{max}} . \frac{d}{dt}\sigma_t$.

$\frac{d}{dt}\sigma$ هو ميل مماس البيان عند لحظة t.

بيانيا: نجد: $\sigma_{max} = 0,85\ s/m$.

عند $t = 100s$:

$$\frac{d}{dt}\sigma_\infty = \frac{0,4 - 0,58}{40 - 100} = 3 \times 10^{-3}\ S/s.m$$

منه :

$$v_{100} = \frac{1,85 \times 10^{-3}}{0,85} \times 3 \times 10^{-3} = 6,5 \times 10^{-6} mol/s$$

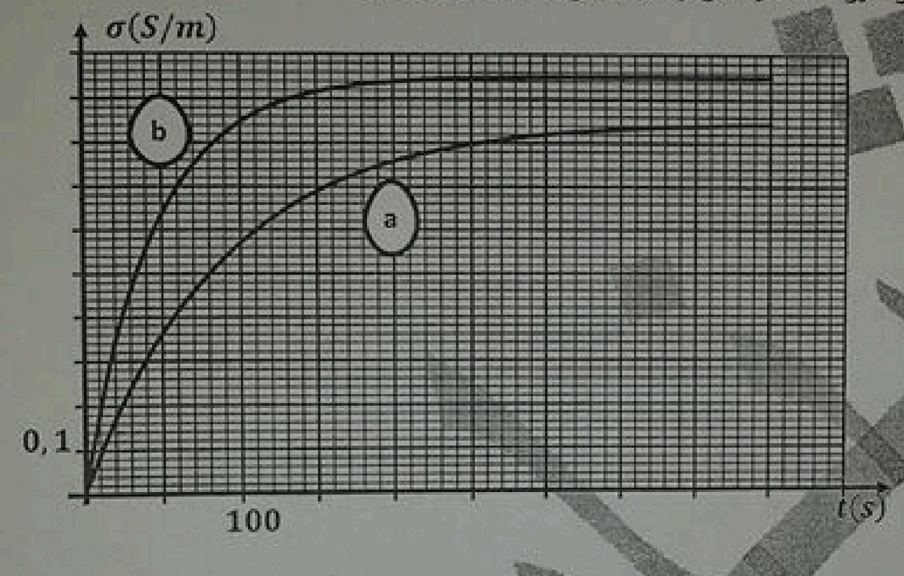
Tél :0550-68-69-07

5- زمن نصف التفاعل $t_{\frac{1}{2}}$: هو زمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي X_f.

بيانيا : $\sigma_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_0 + \sigma_{max}}{2} \Leftarrow \sigma_{t_{1/2}} = 0,42$

بإسقاط قيمة $\sigma_{t_{1/2}}$ على محور الفواصل نجد: $t_{1/2} = 60s$.

6- الرسم البياني لتطور تغيرات الناقلية النوعية σ للمحلول عند $T = 50°C$.



(a) بيان تغيرات σ عند $T = 25°C$

(b) بيان تغيرات σ عند $T = 50°C$

Tél :0550-68-69-07

1- اشرح لماذا يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية النوعية؟

2- أنجز جدول تقدم التفاعل واحسب التقدم الأعظمي.

3- أوجد عبارة تقدم التفاعل $x(t)$ بدلالة الناقلية النوعية σ والناقلية النوعية الأعظمية σ_{max} والتقدم الأعظمي x_{max}.

4- أعط عبارة سرعة تشكل $H_3O^+_{(aq)}$ ثم احسبها في اللحظة $t = 100\ s$

5- عرف زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ثم أوجده.

6- ارسم كيفيا وفي نفس البيان $\sigma = f(t)$ عند $T = 50°C$.

تصحيح التمرين 53:

1- يمكن متابعة هذا التحول عن طريق قياس الناقلية لأنه يوجد شوارد تؤثر في التفاعل: H_3O^+ و Cl^-.

2- جدول تقدم التفاعل:

الحالة	التقدم	$(CH_3)C - Cl_{(aq)}$	$+ 2H_2O_{(aq)}$	$\rightarrow (CH_3)_3C - OH_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$	$+ Cl^-_{(aq)}$
المعادلة						
		كميات المادة (mol)				
ابتدائية	$X = 0$	$1,85 \times 10^{-3}$	بوفرة	0	0	0
انتقالية	X	$1,85 \times 10^{-3} - X$	بوفرة	X	X	X
نهائية	X_f	$1,85 \times 10^{-3} - X_f$	بوفرة	X_f	X_f	X_f

حساب التقاعل الأعظمي: عند نهاية التفاعل: $1,85 \times 10^{-3} - X_{max} = 0$ منه: $X_{max} = 1,85 \times 10^{-3} mol$

3- إيجاد عبارة تقدم التفاعل X_t بدلالة σ، σ_{max}، X_{max}.

لدينا عند لحظة t: $\sigma_t = [H_3O^+]\lambda_{H_3O^+} + [Cl^-]\lambda_{Cl^-}$

من جدول التقدم لدينا: $n_t(H_3O^+) = n_t(Cl^-)$ منه $[H_3O^+] = [Cl^-]$

فإن: $\sigma_t = [H_3O^+] \times (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$ أي: $\sigma_t = \frac{X_t}{V_T}(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$

منه: $$X_t = \frac{\sigma_t . V_T}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$$

بنفس الطريقة نجد: $X_{max} = \frac{\sigma_t . V_T}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$ منه: $\frac{X_t}{X_{max}} = \frac{\sigma_t}{\sigma_{max}}$ أي: $X_t = \frac{\sigma_t . X_{max}}{\sigma_{max}}$

4- عبارة سرعة تشكل (H_3O^+):

$v_{(H_3O^+)} = \frac{dn}{dt} n(H_3O^+) = \frac{d}{dt}x$ أي: منه: $v = \frac{d}{dt}\left(\frac{\sigma_t \times X_{max}}{\sigma_{max}}\right)$: $v = \frac{X_{max}}{\sigma_{max}} . \frac{d}{dt}\sigma_t$.

$\frac{d}{dt}\sigma$ هو ميل مماس البيان عند لحظة t.

بيانيا: نجد: $\sigma_{max} = 0,85\ s/m$.

عند $t = 100s$:

$$\frac{d}{dt}\sigma_{\infty} = \frac{0,4 - 0,58}{40 - 100} = 3 \times 10^{-3}\ S/s.m$$

منه :

$$v_{100} = \frac{1,85 \times 10^{-3}}{0,85} \times 3 \times 10^{-3} = 6,5 \times 10^{-6} mol/s$$

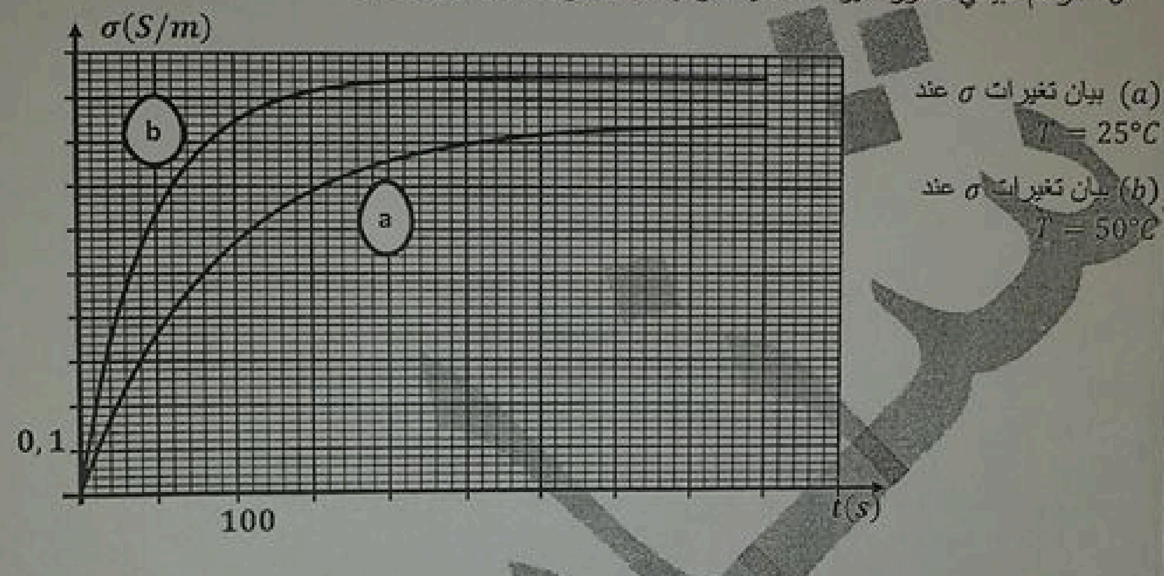
Tél :0550-68-69-07

5- زمن نصف التفاعل $t_{\frac{1}{2}}$: هو زمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي X_f.

بيانيا : $\sigma_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_0 + \sigma_{max}}{2} \Leftarrow \sigma_{t_{1/2}} = 0,42$

بإسقاط قيمة $\sigma_{t_{1/2}}$ على محور الفواصل نجد: $t_{1/2} = 60s$.

6- الرسم البياني لتطور تغيرات الناقلية النوعية σ للمحلول عند $T = 50°C$.



(a) بيان تغيرات σ عند $T = 25°C$

(b) بيان تغيرات σ عند $T = 50°C$



Tél :0550-68-69-07